

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-116544

(P2002-116544A)

(43)公開日 平成14年4月19日(2002.4.19)

| | | | |
|---------------|-------|---------------|-----------------|
| (51)Int.Cl' | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
| G 03 F 7/039 | 6 0 1 | G 03 F 7/039 | 6 0 1 2 H 0 2 5 |
| C 08 F 232/00 | | C 08 F 232/00 | 4 J 0 0 2 |
| C 08 K 5/00 | | C 08 K 5/00 | 4 J 1 0 0 |
| C 08 L 45/00 | | C 08 L 45/00 | |
| G 03 F 7/004 | 5 0 1 | G 03 F 7/004 | 5 0 1 |

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 51 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-310761(P2000-310761)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成12年10月11日(2000.10.11)

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】

【課題】半導体デバイスの製造において、現像欠陥の発生が少なく、無機反射防止膜上での密着性に優れ、更には、露光マージン(特に孤立ラインの露光マージン)、経時感度変動等にも優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

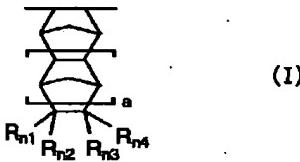
【解決手段】(A)ノルボルネンを有する繰り返し構造単位、特定の脂環式炭化水素構造を含む繰り返し構造単位を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

最終頁に続く

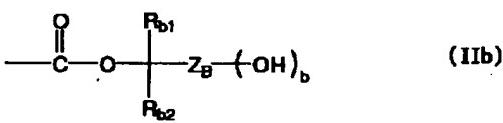
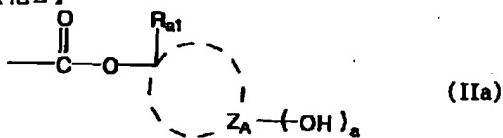
【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 下記一般式(I)で示される繰り返し構造単位および下記一般式(IIa)及び(IIb)で表される脂環式炭化水素構造を含む基の群から選択される基を少なくとも1つ含み、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



【化2】

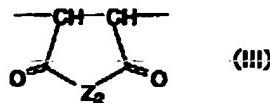


一般式(I)中、Rn1～Rn4は、各々独立に水素原子又

はアルキル基を表す。aは0または1である。一般式(IIa)中、Rn1は、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、ZAは炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。aは1または2を表す。一般式(IIb)中、Rb1及びRb2は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、ZBは2価もしくは3価の脂環式炭化水素基を表す。bは1または2を表す。

【請求項2】上記(A)成分の樹脂が更に下記一般式(III)で示される繰り返し構造単位を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

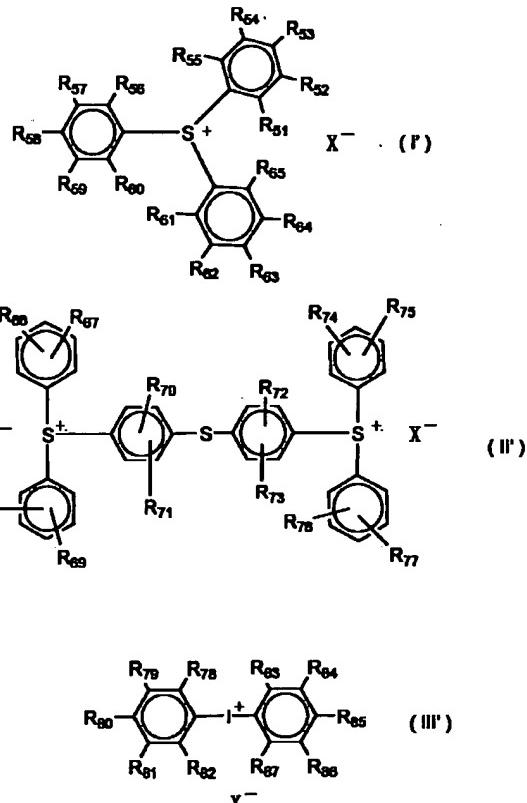
【化3】



式(III)中：Z2は、-O-又は-N(R31)-を表す。ここでR31は、水素原子、水酸基、又は-O-SO2-R32を表す。R32は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脑残基を表す。

【請求項3】(B)成分が、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する、下記一般式(I')～(III')で表される化合物であることを特徴とする1又は2に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化4】



上記一般式 (I') ~ (III') 中: R₅₁~R₈₇は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハログン原子、又は-S-R₈₈基を表す。R₈₈は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、R₅₁~R₆₅、R₆₆~R₇₇、R₇₈~R₈₇のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。X⁻は、R^FS O₃⁻を表す。ここでR^Fは、炭素数2以上のフッ素置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基である。

【請求項4】更に(D)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、露光マージンが改善されたポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSI等の半導体基板の製造においてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が*

*必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波長化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl、KrF、ArF等)を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学增幅系レジストがある。

【0003】一般に化学增幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中の溶解性を増加させる基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】上記化学增幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、部分的にヒドロキシ化したスチレン系樹脂よりもさらに吸収の少ない(メタ)アクリル系樹脂を光によって酸を発生する化合物と組み合わせたフォトレジスト組成物が提案されている。例えば特開平7-199467号、同7-2523

24号等がある。中でも特開平6-289615号ではアクリル酸のカルボキシル基の酸素に3級炭素有機基がエステル結合した樹脂が開示されている。

【0005】さらに特開平7-234511号ではアクリル酸エステルやフマル酸エステルを繰り返し構造単位とする酸分解性樹脂が開示されているが、パターンプロファイル、基板密着性等が不十分であり、満足な性能が得られていないのが実情である。

【0006】0.18μm及び0.13μm以下のデザインルールを用いたデバイスを製造するリソグラフィプロセスは露光放射として波長193nmの光を使用することが多いため、エチレン系不飽和性をあまり含まないレジストポリマーが所望される。更にまた、ドライエッキング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。特開平9-73173号、特開平9-90637号、特開平10-161313号公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。

【0007】また、特開平9-90637号、同10-207069号、同10-274852号公報には、特定ラクトン構造を有する酸分解性樹脂を含むレジスト組成物が記載されている。特開平10-10739号及び特開平10-307401号では、波長193nmに対する透明性は改善されているものの、必ずしも高感度とは言えず0.13μm以降のリソグラフィーを考えた場合には解像力が不足するなどのレジスト性能が不足している。特開平10-130340号公報には、ノルボルネン構造を主鎖に有する特定の繰り返し構造単位を有するターポリマーを含有する化学增幅型のレジストが開示されている。特開平11-305444号公報には、アグマンタン構造を側鎖に有する繰り返し構造単位と、無水マレイン酸を繰り返し構造単位として含有する樹脂が開示されている。

【0008】しかし、このような化学增幅型のレジストにおいても、現像欠陥の抑制、無機反射防止膜上での密着性、更にはより広い露光マージン、経時感度変動等の特性の改良が望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、現像欠陥の発生が少なく、無機反射防止膜上での密着性に優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。更には、これらに加えて、露光マージン（特に孤立ラインの露光マージン）、経時感度変動等にも優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。

【0010】

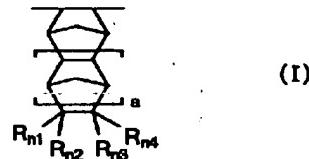
【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学增幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果

果、特定の構造の繰り返し構造単位を有する酸分解性樹脂を使用することにより、本発明の目的が達成されることが知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【0011】(1) (A) 下記一般式(I)で示される繰り返し構造単位および下記一般式(IIa)及び(IIb)で表される脂環式炭化水素構造を含む基の群から選択される基を少なくとも1つ含み、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

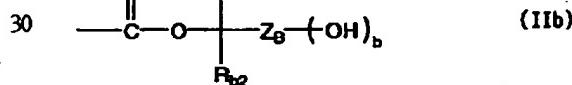
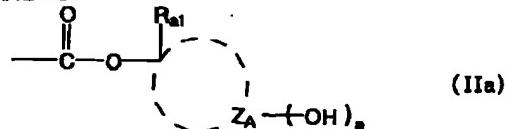
【0012】

【化5】



20 【0013】

【化6】

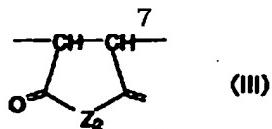


【0014】一般式(I)中、R_{n1}～R_{n4}は、各々独立に水素原子又はアルキル基を表す。aは0または1である。一般式(IIa)中、R_{a1}は、メチル基、エチル基、n-アロビル基、イソアロビル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Z_Aは炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。aは1または2を表す。一般式(IIb)中、R_{b1}及びR_{b2}は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、Z_Bは2価もしくは3価の脂環式炭化水素基を表す。bは1または2を表す。

40 【0015】(2) 上記(A)樹脂が更に下記一般式(III)で示される繰り返し構造単位を含有することを特徴とする(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0016】

【化7】

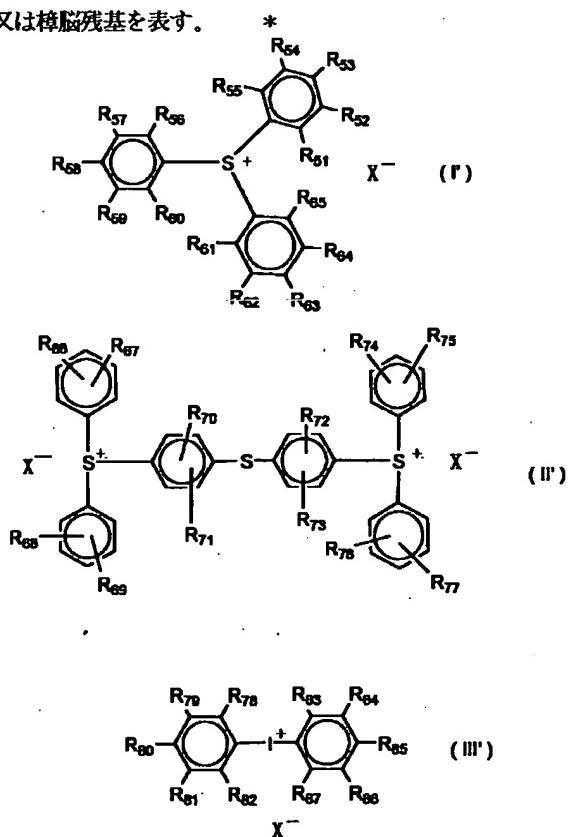


【0017】式(III)中: Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{31})-$ を表す。ここで R_{31} は、水素原子、水酸基、又は $-OSO_2-R_{32}$ を表す。 R_{32} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脑残基を表す。

*【0018】(3)(B)成分が、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する、下記一般式(I')～(III')で表される化合物であることを特徴とする(1)又は(2)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0019】

【化8】



【0020】上記一般式(I')～(III')中: $R_{51} \sim R_{87}$ は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハログン原子、又は $-S-R_{88}$ 基を表す。 R_{88} は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、 $R_{51} \sim R_{65}$ 、 $R_{66} \sim R_{77}$ 、 $R_{78} \sim R_{87}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していくてもよい。 X^- は、 $R^F SO_3^-$ を表す。ここで R^F は、炭素数2以上のフッ素置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基である。

【0021】(4)更に(D)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0022】

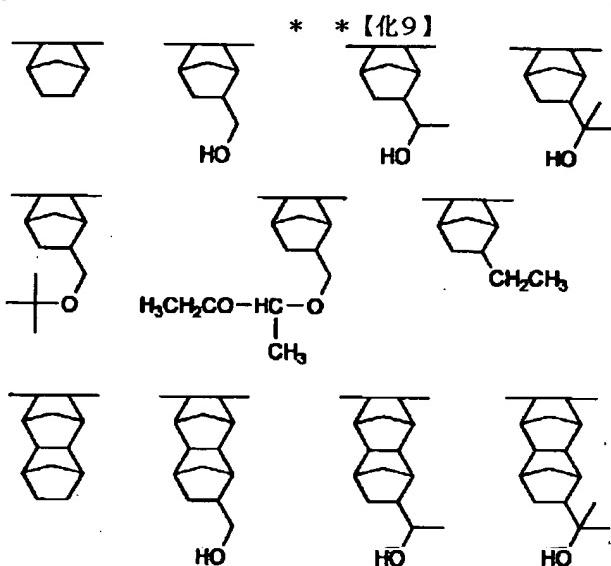
【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

※【1】(A)酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂(以下、「酸分解性樹脂」ともいう)。

酸分解性樹脂の繰り返し構造単位を示す一般式(I)において、 $R_{n1} \sim R_{n4}$ は、水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{n1} \sim R_{n4}$ のアルキル基としては、炭素数1～12のものが好ましく、より好ましくは炭素数1～10のものであり、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を好ましく挙げることができる。 $R_{n1} \sim R_{n4}$ のアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基等が挙げられ、好ましくは炭素数4以下である。一般式(I)中、 a は0または1である。以下に、一般式(I)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

9

【0023】



10

* * 【化9】

【0024】本発明の酸分解性樹脂は、上記一般式 (IIa) または (IIb) で表される脂環式炭化水素構造を含む基を部分構造として含む。

【0025】上記一般式 (IIa) における R_{a1} は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表す。上記一般式 (IIb) において、 R_{b1} 及び R_{b2} におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。 R_{a1} 、 R_{b1} 及び R_{b2} としてのアルキル基は置換基を有していてもよい。この置換基としては、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4個）、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原※

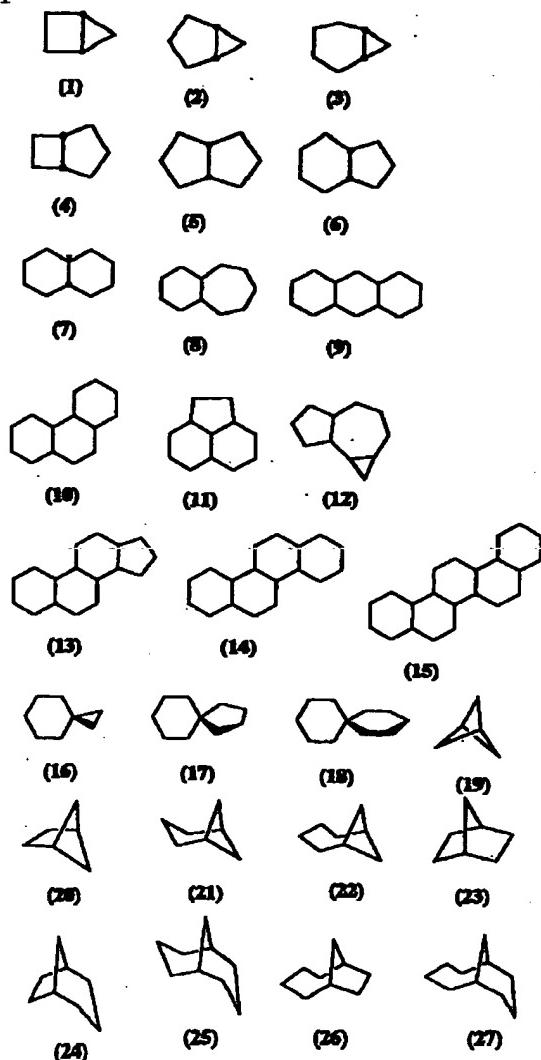
20 アノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～5）、ニトロ基等を挙げることができる。

【0026】 Z_A と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基あるいは Z_B の2価もしくは3価の脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素構造を含む基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0027】

【化10】

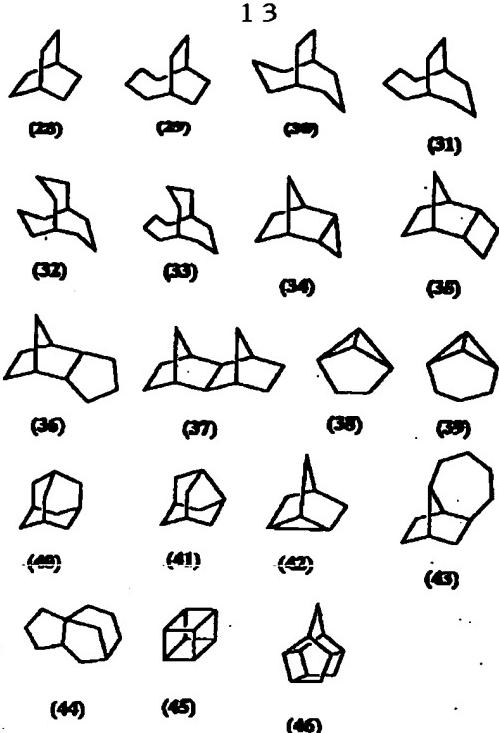
11



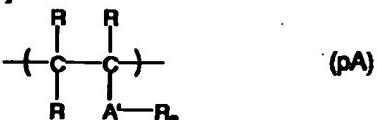
【0028】

【化11】

13



10



【0032】上記(A)酸分解性樹脂を構成する、上記一般式(Ila)及び(Ilb)で示される構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式(pA)で示される繰り返し単位が好ましい。
【0033】
【化13】

【0034】一般式(pA)中；Rは、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4の置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基、シアノ基を表す。複数のRは、各々同じでも異なっていてもよい。A'は、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルファンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。好ましくは、炭素数10以下である。Rとしての置換アルキル基及びA'としての置換アルキレン基が有していてもよい置換基としては、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4個)、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシリル基(好ましくは炭素数2～5個)、アシロキシ基(好ましくは炭素数2～5個)、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～5)、ニトロ基等を挙げることができる。Raは、上記一般式(Ila)及び(Ilb)のいずれかの基を表す。以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

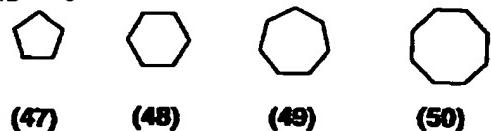
30

【0035】

【化14】

【0029】

【化12】



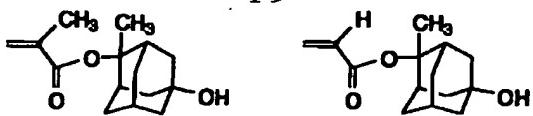
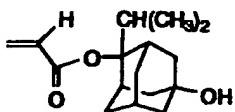
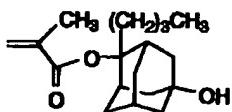
【0030】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。特にアダマンチル基が好ましい。

40

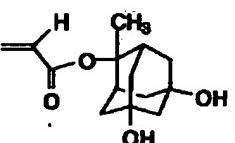
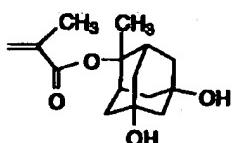
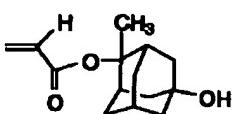
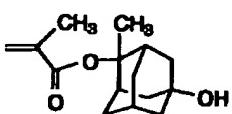
【0031】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～5)が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。置換アルキル基が有する置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくはメトキシ基、エトキシ

50

15

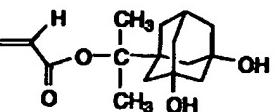
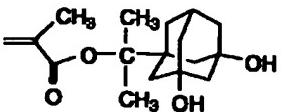
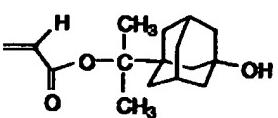
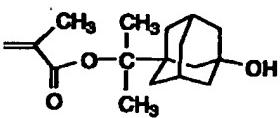
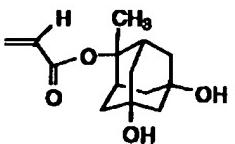
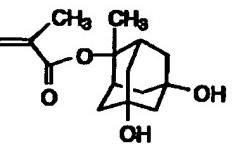
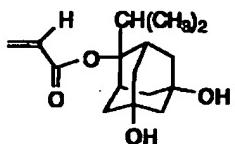
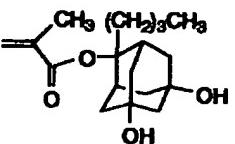
*【0036】
【化15】

10



20

*



【0037】本発明の酸分解性樹脂は、好ましくは更に一般式(III)で示される繰り返し単位を含有する。これにより、より密着性及び解像性が改善される。

【0038】一般式(III)において、Z₂は、-O-又は-N(R₃₁)-を表す。ここでR₃₁は、水素原子、水酸基又は-O-SO₂-R₃₂を表す。R₃₂は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脑残基を表す。

※【0039】上記R₃₂におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

※50 【0040】上記R₃₂におけるハロアルキル基としては

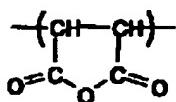
17

トリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記R₃₂におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

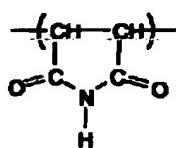
【0041】以下、一般式(III)で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0042】

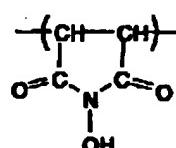
【化16】



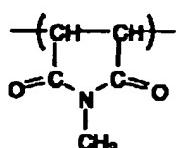
[III-1]



[III-2]



[III-3]



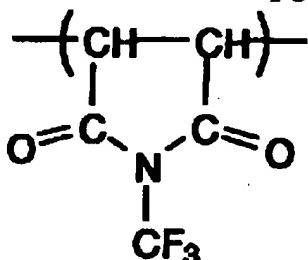
[III-4]

【0043】

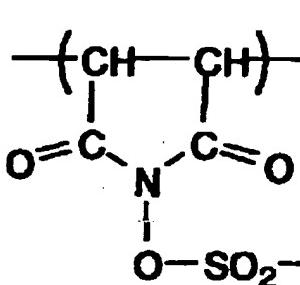
【化17】

18

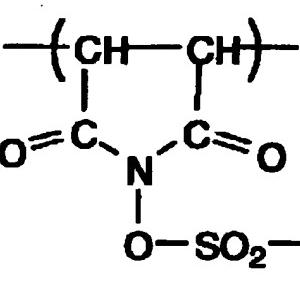
18



[III-5]



[III-6]

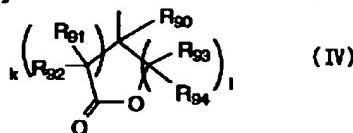


[III-7]

30 【0044】前記樹脂は、更に下記一般式(IV)で示される基を有する繰り返し単位を好ましく含有することできる。

【0045】

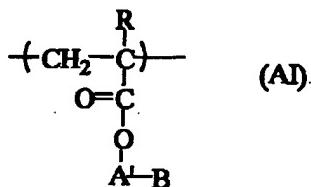
【化18】



(IV)

40 【0046】一般式(IV)中；R₉₀～R₉₄は各々独立に、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基を表す。k、1は、各々独立に0から3の整数を表し、k+1は、2以上6以下である。本発明の酸分解性樹脂は、更に前記一般式(IV)で示される基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。好ましくは下記一般式(AI)で表される繰り返し単位である。これを含むことにより、本発明の効果がより顕著になるばかりでなく、感度が著しく向上する。一般式(IV)において、R₉₀～R₉₄の好ましいものは、水素原子、メチル基であり、kの好ましい値は0又は1であり、1の好ましい値は、1、2、3である。

19

【0047】
【化19】

【0048】一般式(A I)中、R、A'は上記一般式(p A)の場合と同義である。Bは、一般式(IV)で示さ
れる基を表す。A'の好ましいものは、単結合、炭素数
1~10のアルキレン基、エーテル基、カルボニル基、
エステル基の单独、あるいはこれらの基を2つ以上組み
合わせた2価の基が挙げられる。該2つ以上組み合わせ
た2価の基として好ましい構造は、下記構造のものが挙
げられる。

【0049】

【化20】

10

20

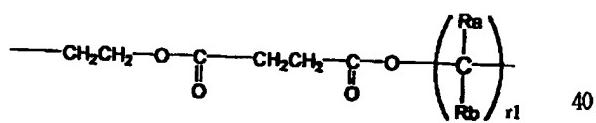
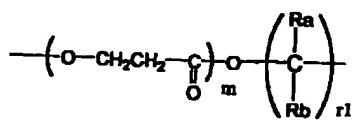
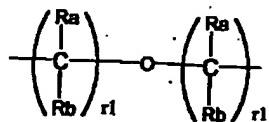
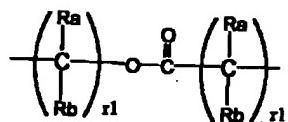
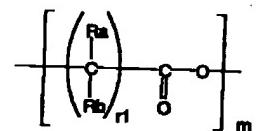
30

40

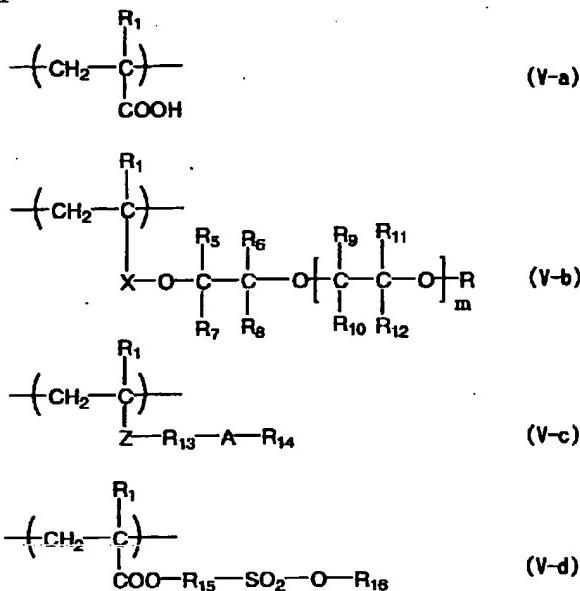
【0050】上記式中、R a、R b、r 1は、後述のも
との同義である。mは1~3の数である。本発明におけ
る(A)酸分解性樹脂は、他の共重合成分として一般式
(IV)で示される基を有する繰り返し単位以外に、更に他
の共重合成分を含んでいてもよい。このような共重合成
分として下記一般式(V-a)~(V-d)で示される繰り返し単
位が挙げられる。これにより、レジストの親水性が増
し、密着性等が向上する。

【0051】

【化21】



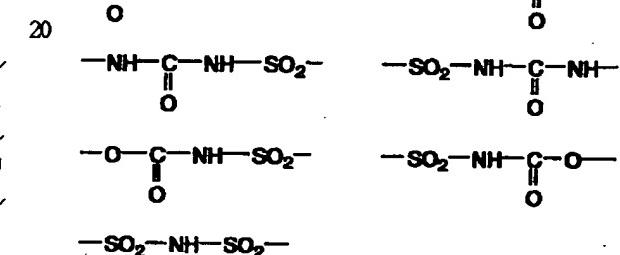
21



【0052】上記式中、 R_1 は、前記 R と同義である。
 $\text{R}_5 \sim \text{R}_{12}$ は各々独立に水素原子または置換基を有してもよいアルキル基を表す。 R は、水素原子あるいは、置換基を有してもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 m は、1～10の整数を表す。 X は、単結合又は、置換基を有してもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルファンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される單独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない2価の基を表す。 Z は、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{13} は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{15} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{14} は置換基を有してもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R_{16} は、水素原子あるいは、置換基を有してもよい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 A は、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【0053】

【化22】



【0054】 $\text{R}_5 \sim \text{R}_{12}$ 、 R 、 R_{14} 、 R_{16} のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有してもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。 R 、 R_{14} 、 R_{16} の環状のアルキル基としては、炭素数3～30個のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロ

40 ベンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロベンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。

【0055】 R 、 R_{14} 、 R_{16} のアリール基としては、炭素数6～20個のものが挙げられ、置換基を有してもよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。 R 、 R_{14} 、 R_{16} のアラルキル基としては、炭素数7～20個のものが挙げられ、置換基を有し

50 ててもよい、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等

23

が挙げられる。R₁₆のアルケニル基としては、炭素数2～6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセン基、3-オキソシクロヘキセン基、3-オキソシクロペンテニル基、3-オキソインデニル基等が挙げられる。これらのうち環状のアルケニル基は、酸素原子を含んでいてもよい。

【0056】連結基Xとしては、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルファンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない2価の基が挙げられる。Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₃は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₅は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。X、R₁₃、R₁₅においてアリーレン基としては、炭素数6～10個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニレン基、トリレン基、

10

20

24

ナフチレン基等が挙げられる。Xの環状アルキレン基としては、前述の環状アルキル基が2価になったものが挙げられる。X、Z、R₁₃、R₁₅、A'におけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げができる。

- [C (R_a) (R_b)] r1 -

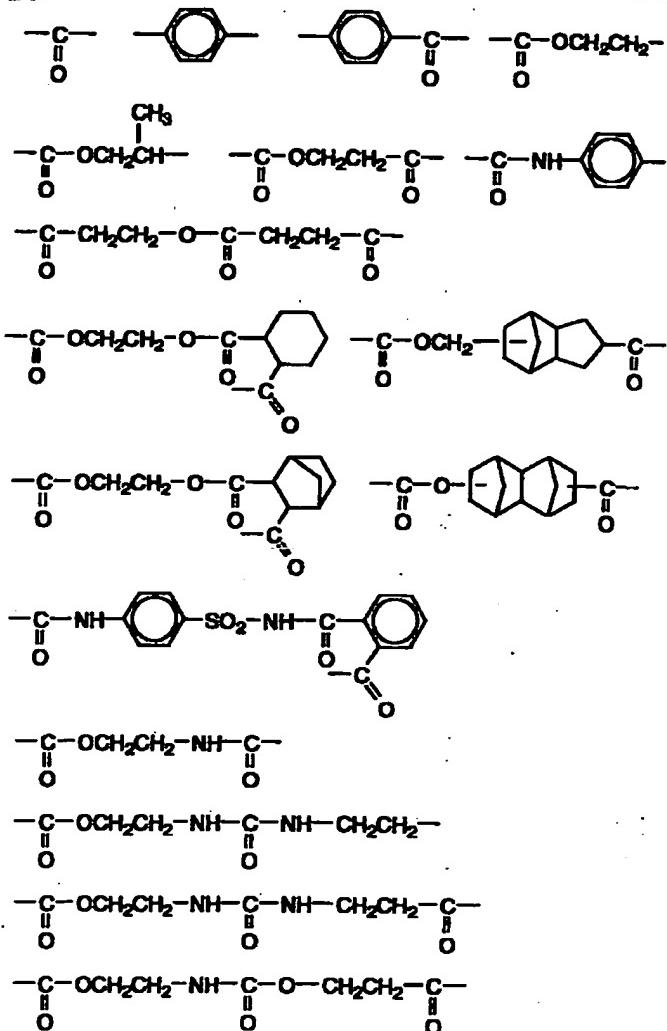
式中、R_a、R_bは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。r1は1～10の整数を表す。連結基Xの具体例を以下に示すが本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0057】

【化23】

25

26



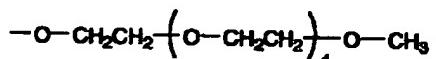
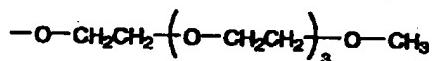
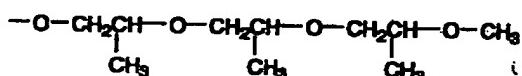
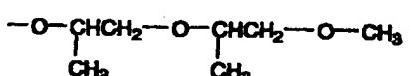
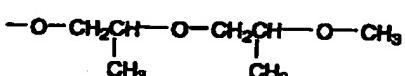
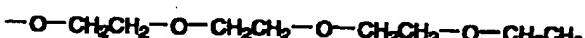
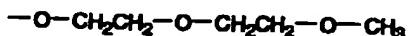
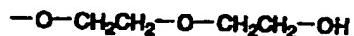
【0058】上記アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロベンチル基等の低級アルキル基を挙げることができ。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキ*

*シ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0059】以下、一般式(V-b)における側鎖の構造の具体例として、Xを除く末端の構造の具体例を以下に示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0060】

【化24】



【0061】以下、一般式(V-c)で示される繰り返し構 * 【0062】

造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、本発明の 30 【化25】

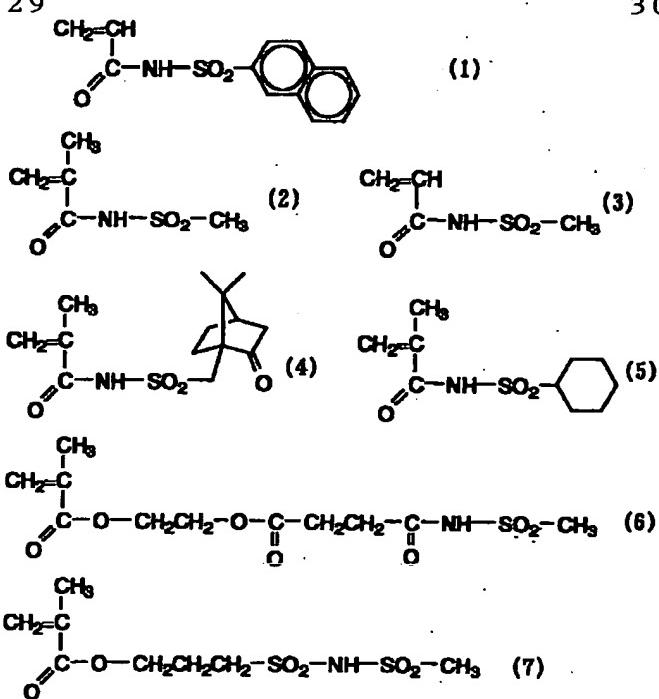
内容がこれらに限定されるものではない。 *

(16)

特開2002-116544

29

30



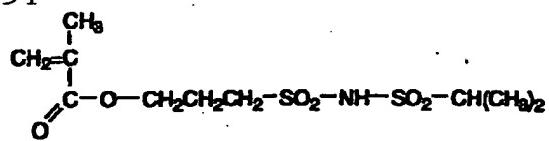
【0063】

* * 【化26】

(17)

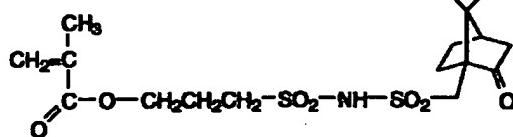
特開2002-116544

31

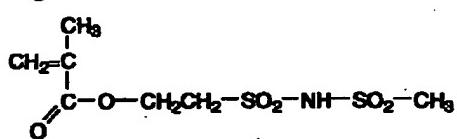


32

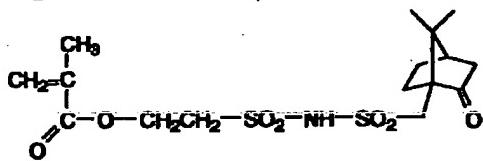
(8)



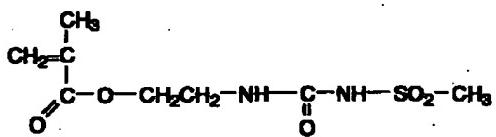
(9)



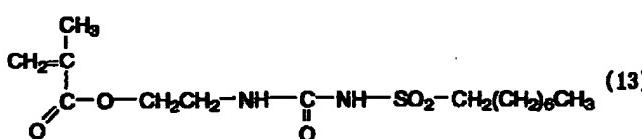
(10)



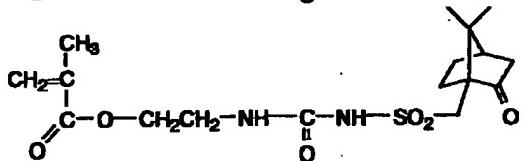
(11)



(12)



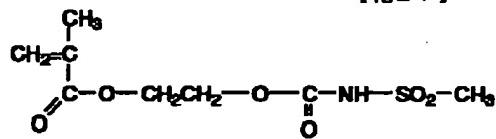
(13)



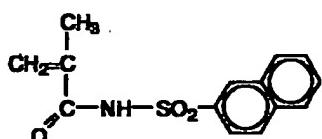
(14)

【0064】

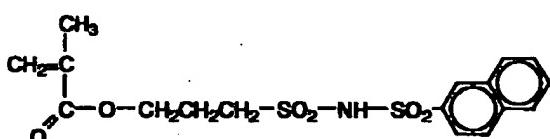
* * 【化27】



(15)



(16)



(17)

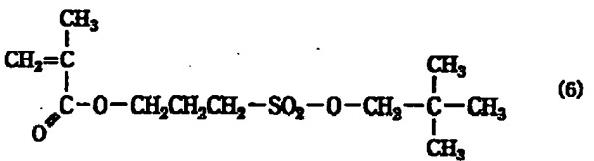
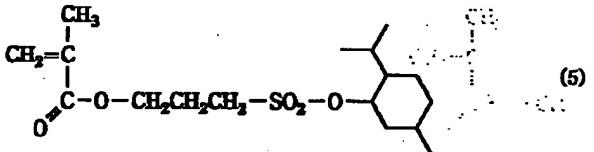
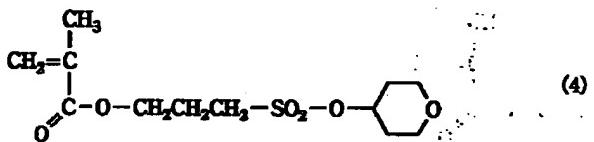
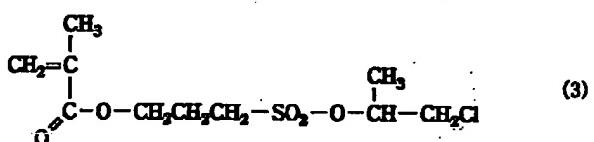
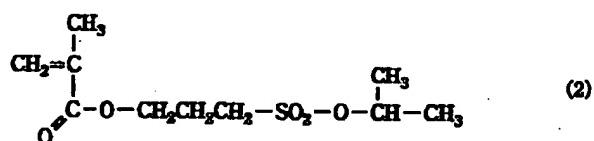
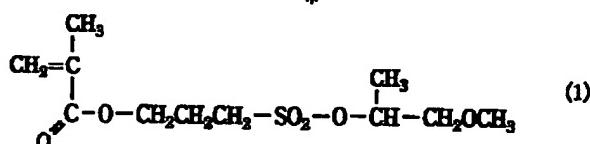
【0065】以下、一般式(V-d)で示される繰り返し構造50※造単位の具体例を示すが、本発明の内容がこれらに限定

されるものではない。

【0066】

* 【化28】

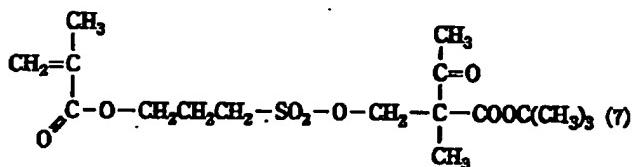
*



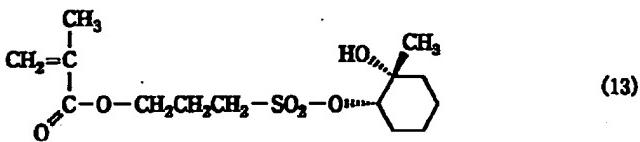
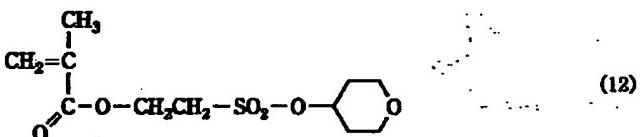
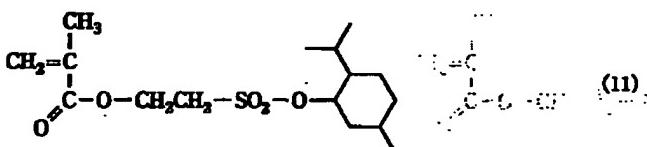
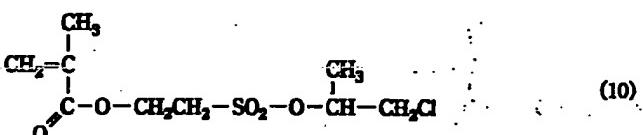
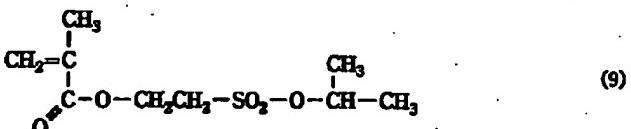
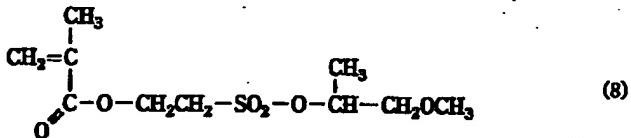
【0067】

* * 【化29】

35



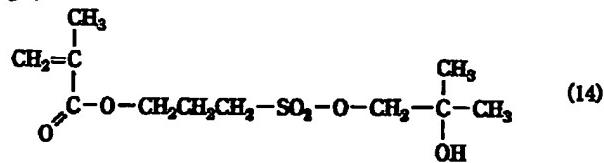
36



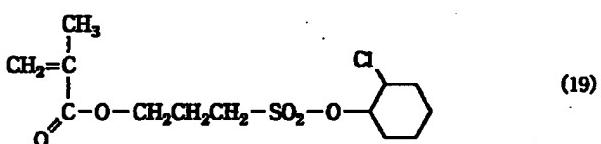
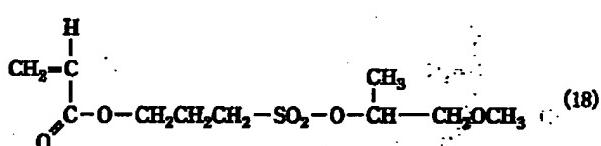
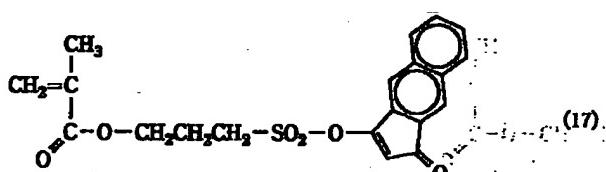
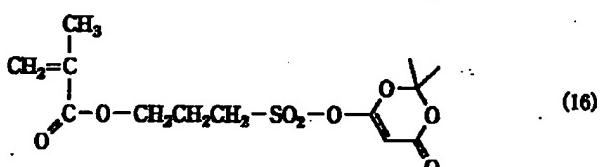
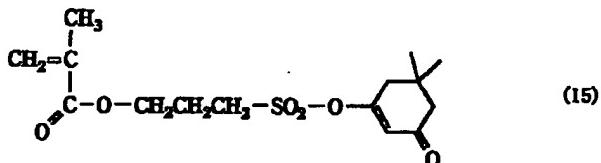
[0068]

* * 【化30】

37



38



【0069】一般式(V-b)において、R₅～R₁₂としては、水素原子、メチル基が好ましい。Rとしては、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基が好ましい。mは、1～6が好ましい。

【0070】一般式(V-c)において、R₁₃としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が好ましく、R₁₄としては、メチル基、エチル基等の炭素数1～10個のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、樟脑残基等の環状アルキル基、ナフチル基、ナフチルメチル基が好ましい。Zは、単結合、エーテル結合、エステル結合、炭素数1～6個のアルキレン基、あるいはそれらの組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステル結合である。

【0071】一般式(V-d)において、R₁₅としては、炭素数1～4個のアルキレン基が好ましい。R₁₆としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基等の炭素数1～8個のアルキル基、シク*

*ロヘキシル基、アグマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、メンチル基、モルホリノ基、4-オキソシクロヘキシル基、置換基を有していてよい、フェニル基、トルイル基、メシチル基、ナフチル基、樟脑残基が好ましい。これらの更なる置換基としては、フッ素原子等のハログン原子、炭素数1～4個のアルコキシ基等が好ましい。

【0072】本発明においては一般式(V-a)～一般式(V-d)の中でも、一般式(V-b)、一般式(V-d)で示される繰り返し単位が好ましい。

【0073】(A)成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッティング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

【0074】このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これによ

り、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

【0075】このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0076】具体的には、以下の単量体を挙げができる。アクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルアクリレート)：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ヘキサオクチル、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ペンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0077】メタクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルメタアクリレート)：メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0078】アクリルアミド類：アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある)、N, N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0079】メタクリルアミド類：メタクリルアミド、

N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある)、N, N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0080】アリル化合物：アリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等。

【0081】ビニルエーテル類：アルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等)。

【0082】ビニルエステル類：ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカブロエート、ビニルクロラーセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシカルボキシレート等。

【0083】イタコン酸ジアルキル類：イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

【0084】その他クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0085】その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0086】酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0087】酸分解性樹脂中的一般式(I)で示される繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中、25~70モル%が好ましく、より好ましくは28~65モル%、更に好ましくは30~60モル%である。酸

41

分解性樹脂中、一般式(IIa)及び(IIb)で表される部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中10~85モル%であり、好ましくは20~80モル%、更に好ましくは30~75モル%である。酸分解性樹脂中、一般式(III)で示される繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中20~80モル%が好ましく、より好ましくは25~70モル%、更に好ましくは30~60モル%である。酸分解性樹脂中、一般式(IV)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位中1~30モル%であり、好ましくは2~25モル%、更に好ましくは3~20モル%である。

酸分解性樹脂中、一般式(V-a)~一般式(V-d)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位中0.05モル%~25モル%であり、好ましくは0.1~20モル%、更に好ましくは0.2~16モル%である。

【0088】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式(I)~(V-d)で示される繰り返し構造単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。尚、本発明の組成物がArF露光用である場合、ArF光に対する透明性の点から、樹脂は芳香族環を含まないことが好ましい。

【0089】上記のような酸分解性樹脂の分子量は、重量平均(M_w:GPC法によるポリスチレン換算値)で、好ましくは1,000~1,000,000、より好ましくは1,500~500,000、更に好ましくは2,000~200,000、より更に好ましくは2,500~100,000の範囲であり、大きい程、

10

20

30

42

耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。

【0090】本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固体回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10℃~150℃であり、好ましくは30℃~120℃、さらに好ましくは50~100℃である。

【0091】本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、酸分解性樹脂のレジスト組成物全体中の配合量は、全固体分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

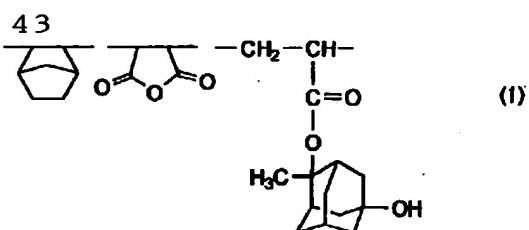
【0092】以下に、(A)成分である酸分解性樹脂の繰り返し構造単位の組み合わせの好ましい具体例を示す。

【0093】

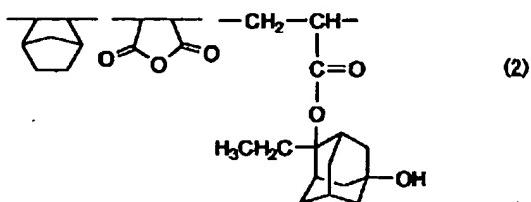
【化31】

(23)

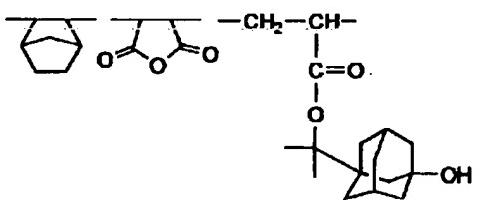
特開2002-116544



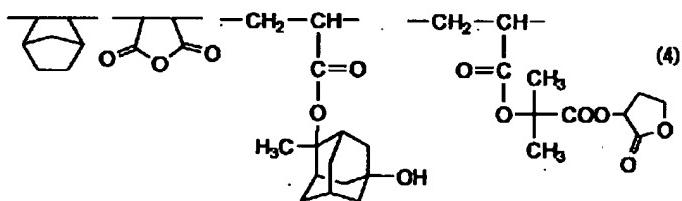
44



(3)



(4)

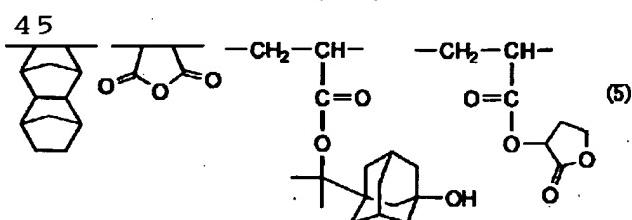


【0094】

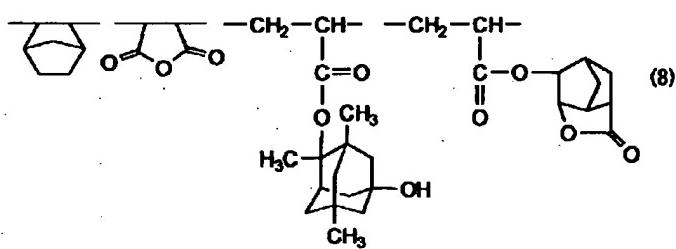
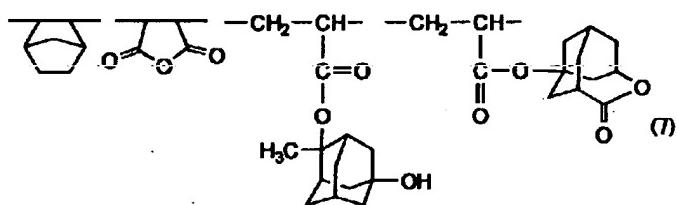
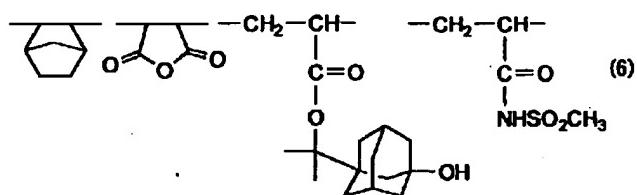
30【化32】

(24)

特開2002-116544



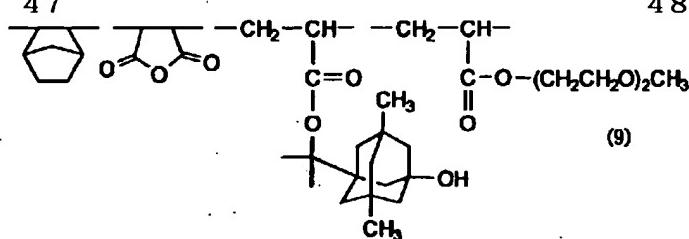
46



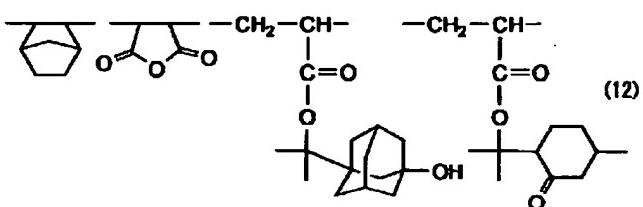
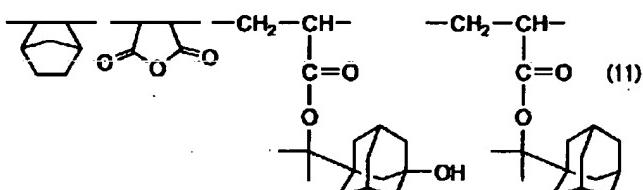
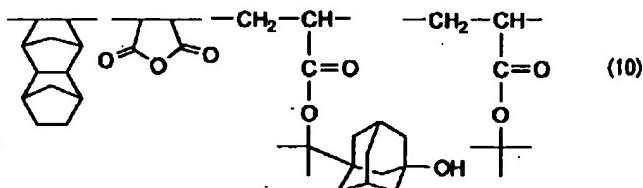
【0095】

30【化33】

47



48



【0096】〔2〕(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)
本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。このような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びこれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0097】また、その他の本発明に用いられる併用可能な光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してス*

*ルホン酸を発生する化合物、ジルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

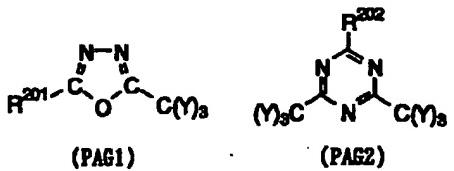
【0098】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al., Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al., J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0099】上記併用可能な酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG 1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG 2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0100】

【化34】

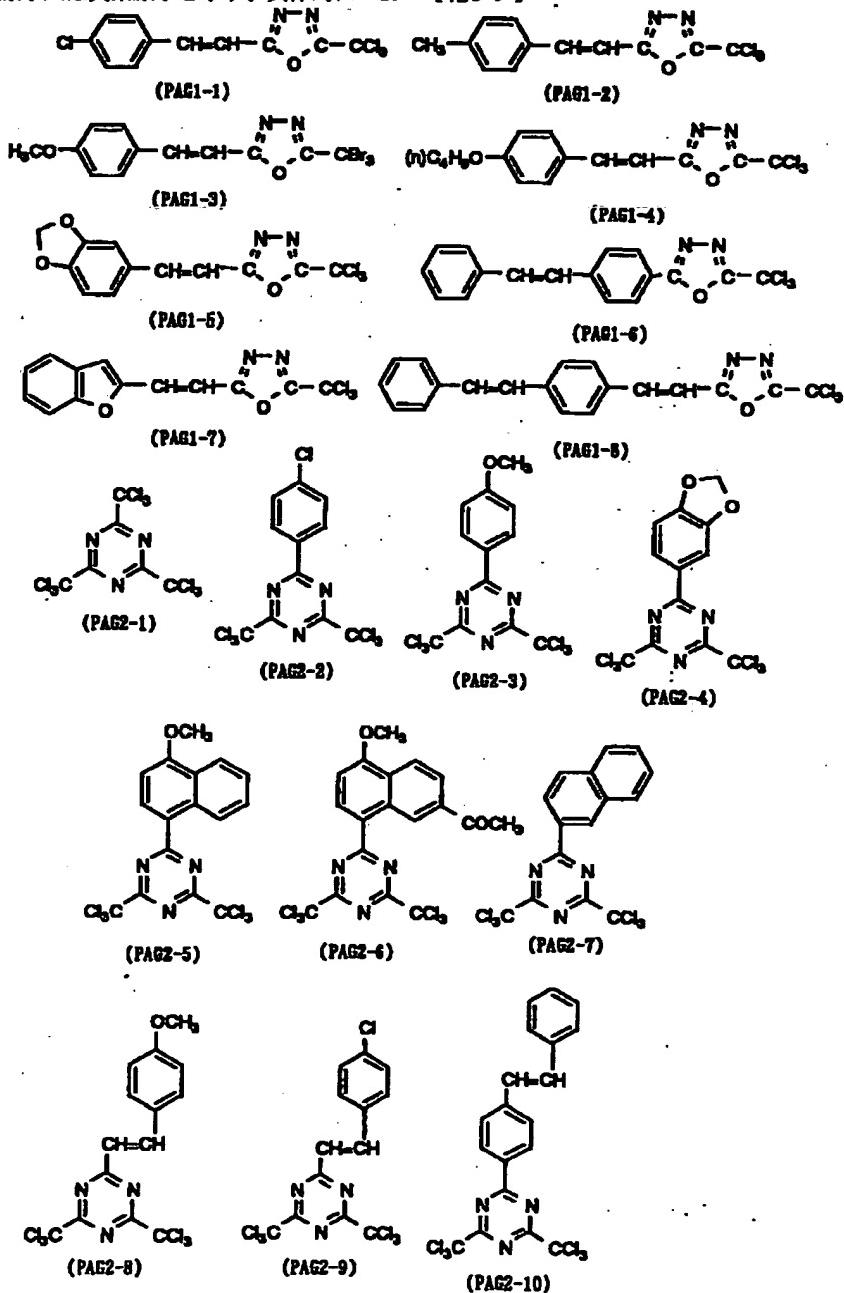


【0101】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y}_3)_3$ をしめす。 Y は塩素原子又は臭素原子を示す。具体的に*10

*は以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

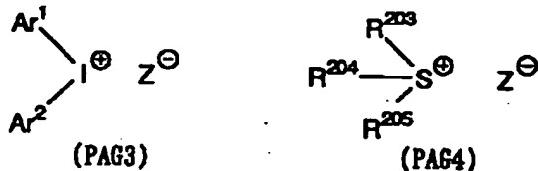
【0102】

【化35】



【0103】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表され*50*るヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表される

スルホニウム塩。
【0104】



【0105】ここで式Ar¹、Ar²は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0106】Z-は、対アニオンを示し、例えばB⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンス※

※ルホン酸 アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げる
ことができるがこれらに限定されるものではない。

【0107】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つ及びAr¹、Ar²はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0108】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

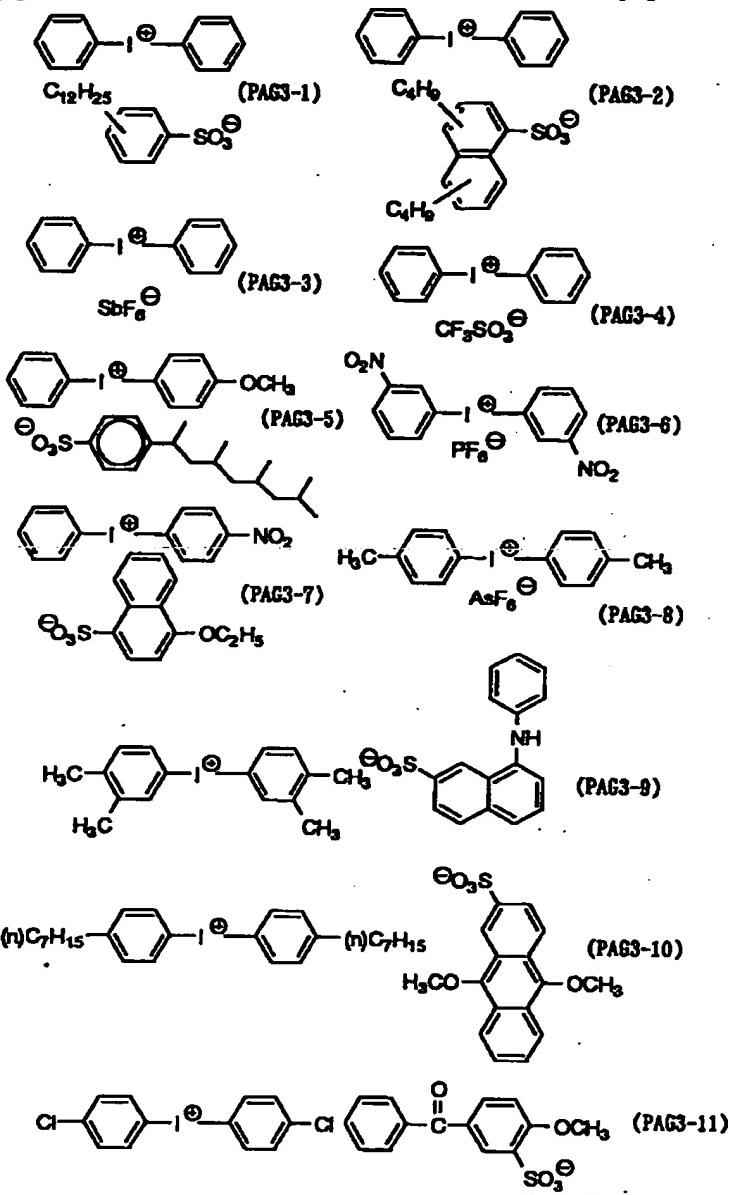
【0109】
【化37】

(28)

特開2002-116544

53

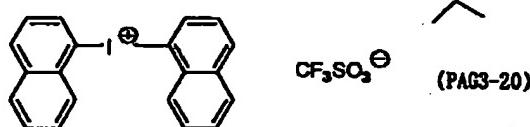
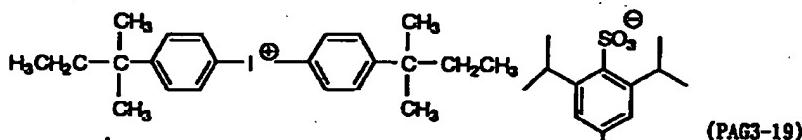
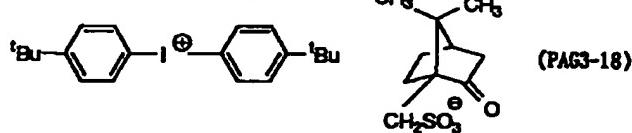
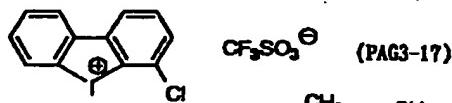
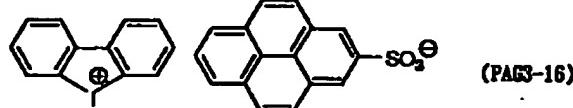
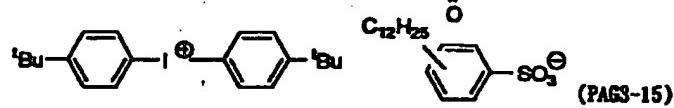
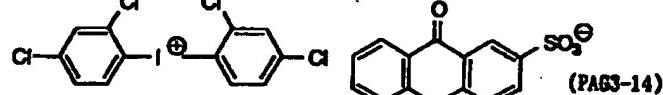
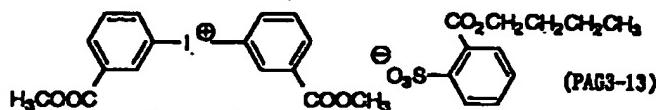
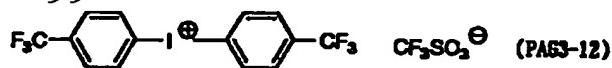
54



【0110】

* * 【化38】

55



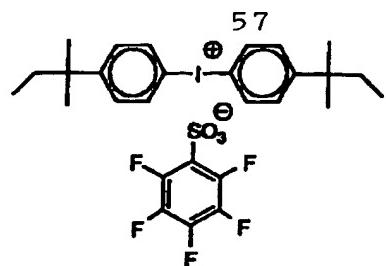
[0111]

【化39】

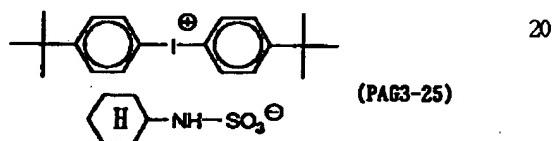
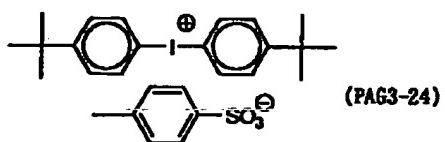
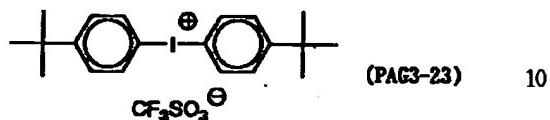
(30)

特開2002-116544

58

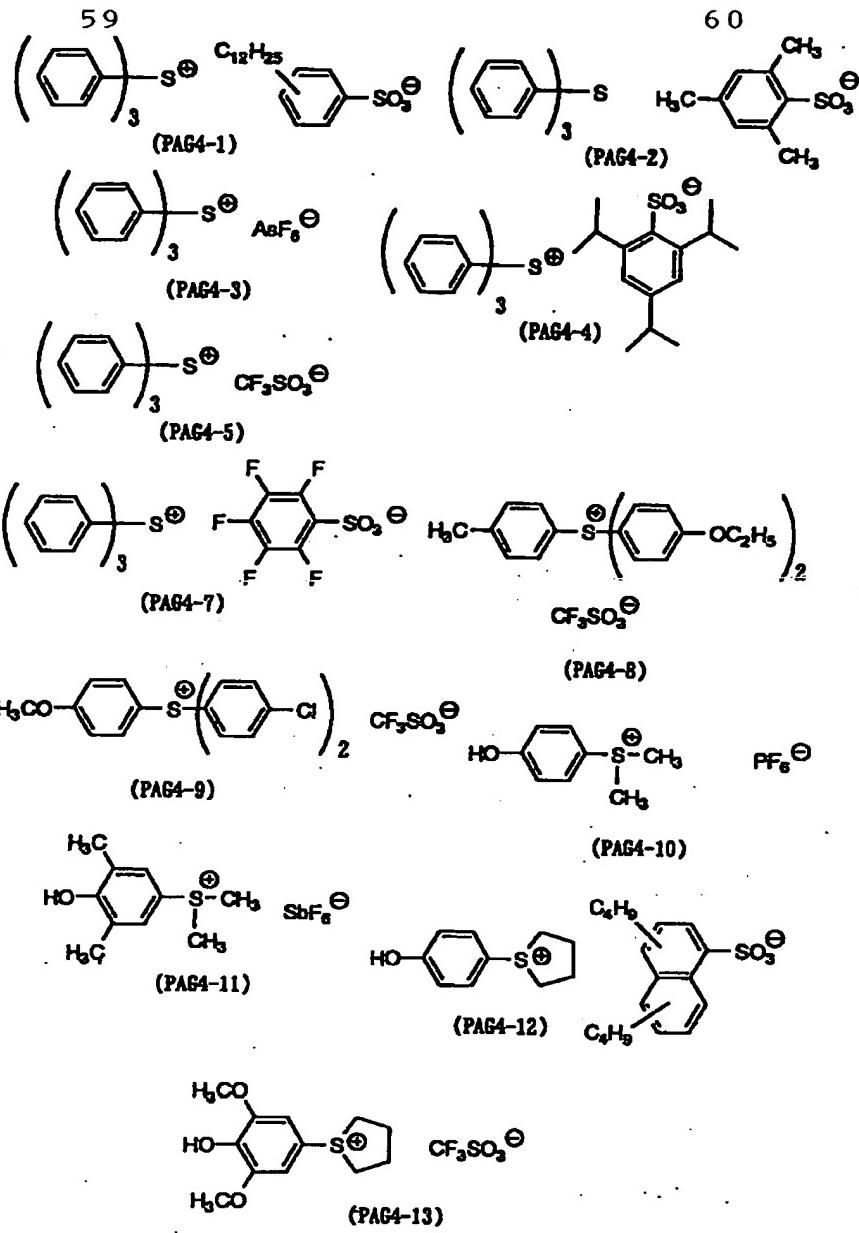


【0112】
【化40】

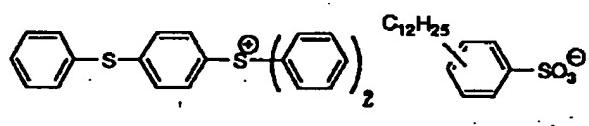
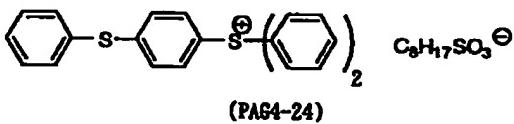
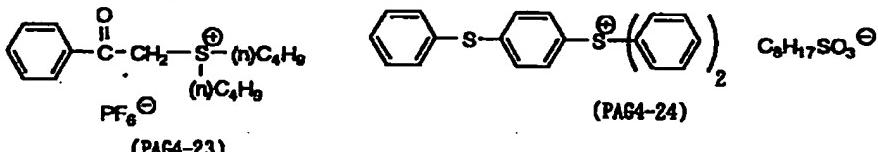
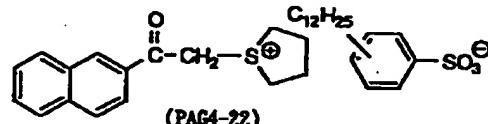
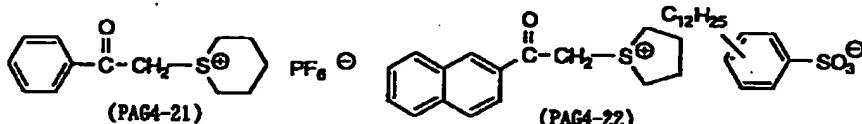
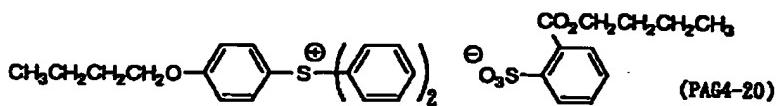
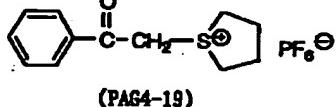
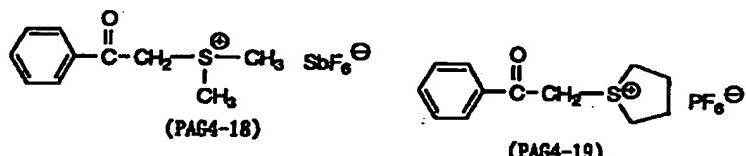
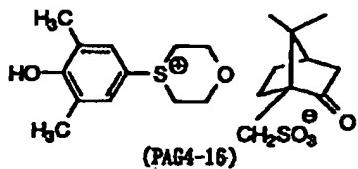
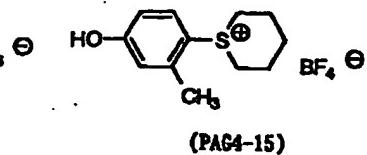
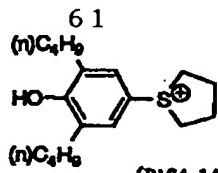


(31)

特開2002-116544



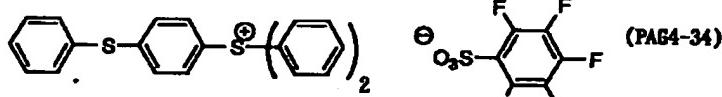
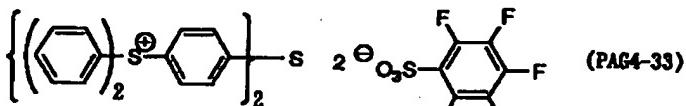
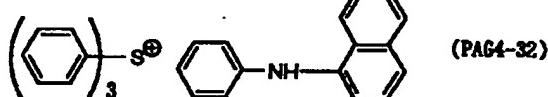
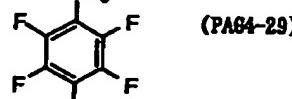
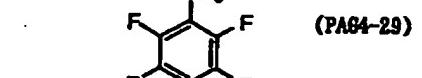
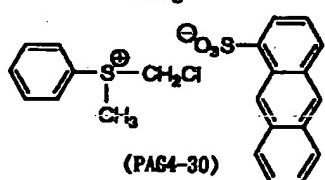
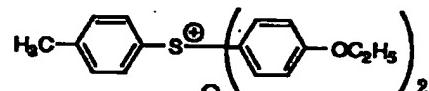
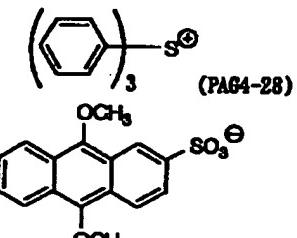
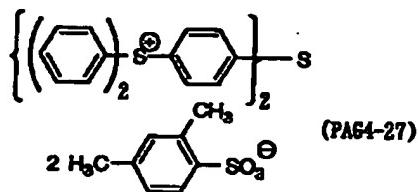
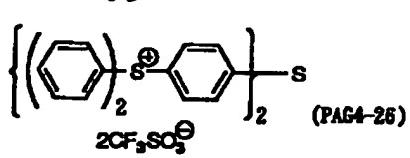
〔0113〕



* * 【化42】

【0114】

63

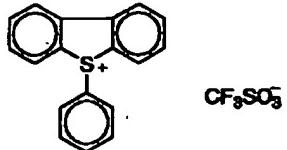


【0115】

【化43】

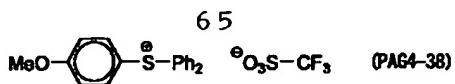
PAG4-37

40

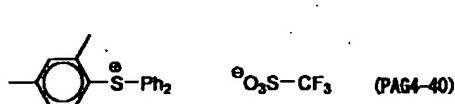


〔0116〕

【化44】



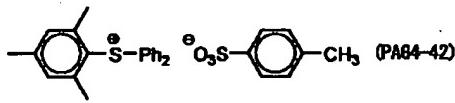
65



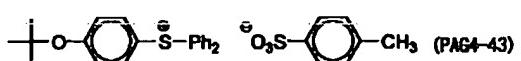
^eO₂S-CE₂ (PAG4-40)

10

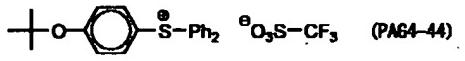
【化46】



--CH_3 (PA84-42)



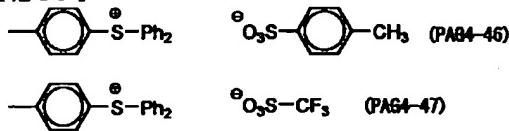
S-CH₃ (PAG4-43)



S-CF₃ (PAG4-44)

[0117]

【化45



$$\left(- \text{C}_6\text{H}_4 - \right)_n \text{S}^{\oplus} \text{O}_3\text{S}-\text{CF}_3 \quad (\text{PAG4-49})$$

30

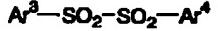
$$-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\oplus}{\text{S}-\text{Ph}_2} \quad \overset{\ominus}{\text{O}_3\text{S}-\text{CF}_3} \quad (\text{PAG4-51})$$

【0118】上記において、Phはフェニル基を表す。一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0119】(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

〔0120〕

【化46】



$$\text{R}^{206}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{N}(\text{A})=\text{O}$$

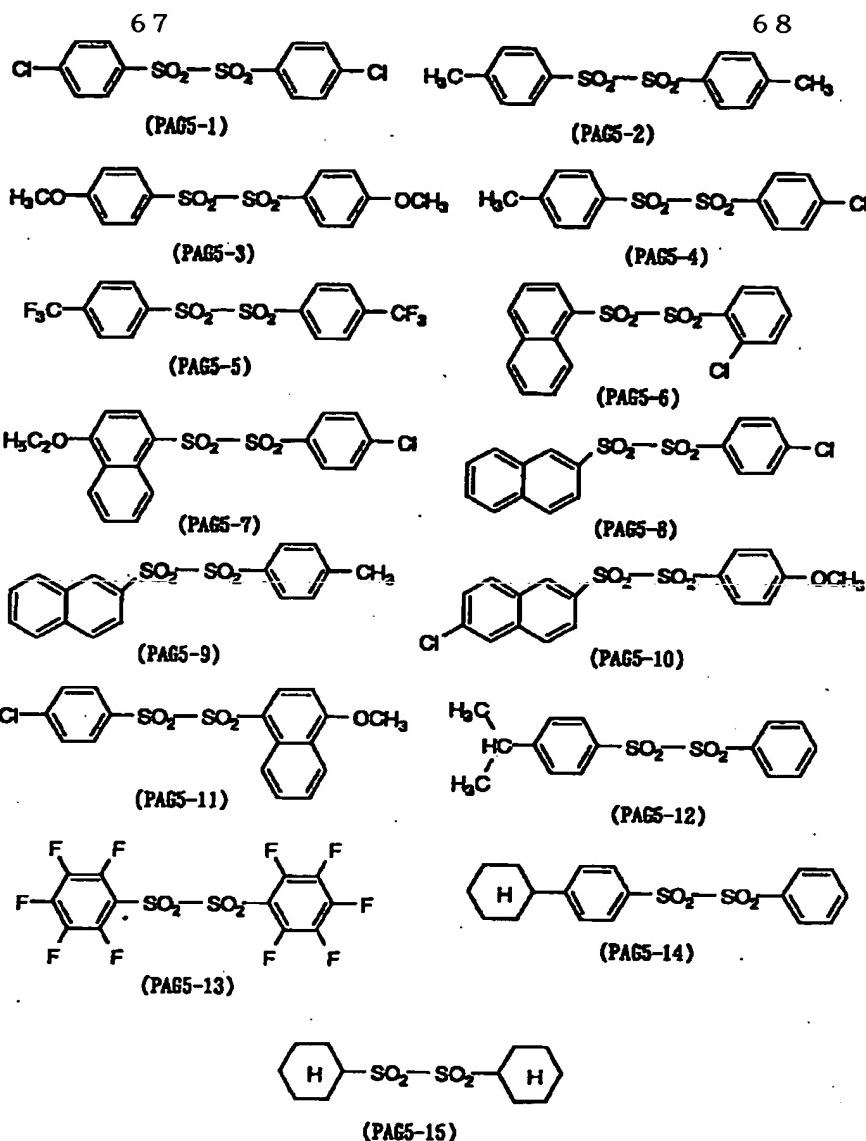
(PAG6)

(PAG5)

【0121】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

〔0122〕

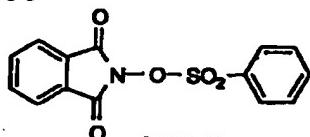
〔化47〕



【0123】

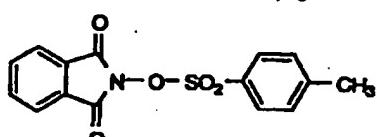
* * 【化48】

69

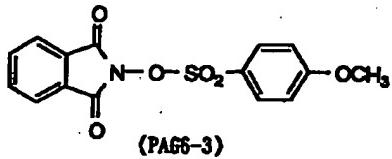


(PAG6-1)

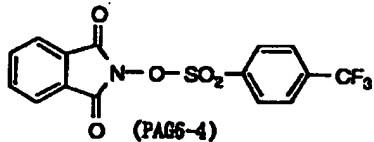
70



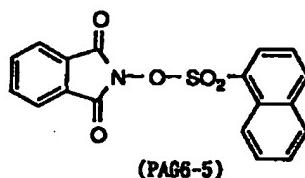
(PAG6-2)



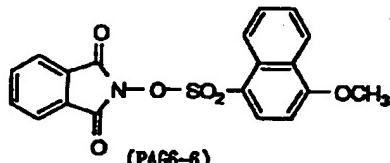
(PAG6-3)



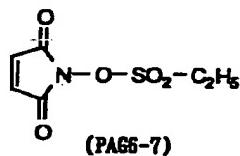
(PAG6-4)



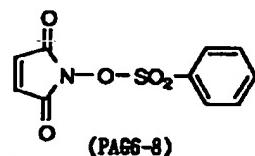
(PAG6-5)



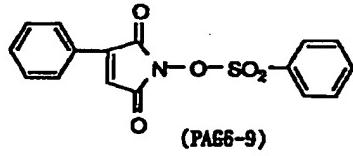
(PAG6-6)



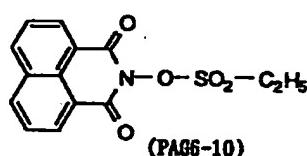
(PAG6-7)



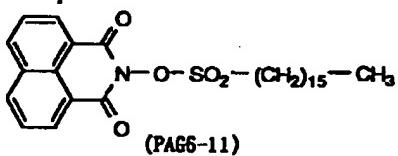
(PAG6-8)



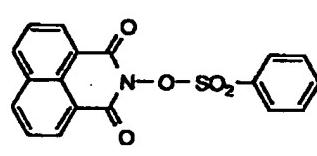
(PAG6-9)



(PAG6-10)



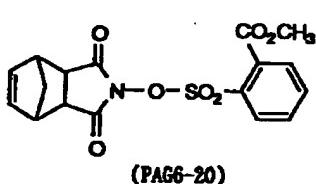
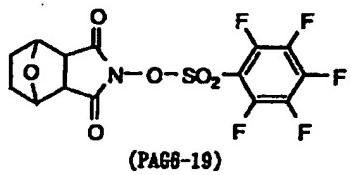
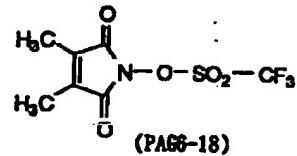
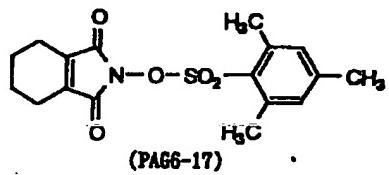
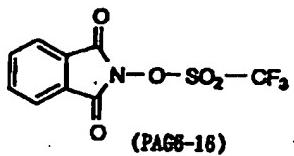
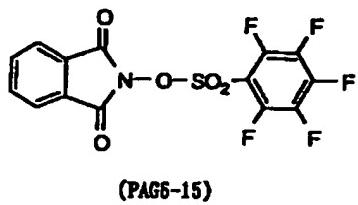
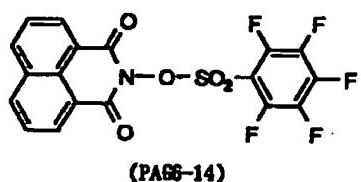
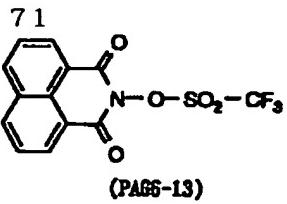
(PAG6-11)



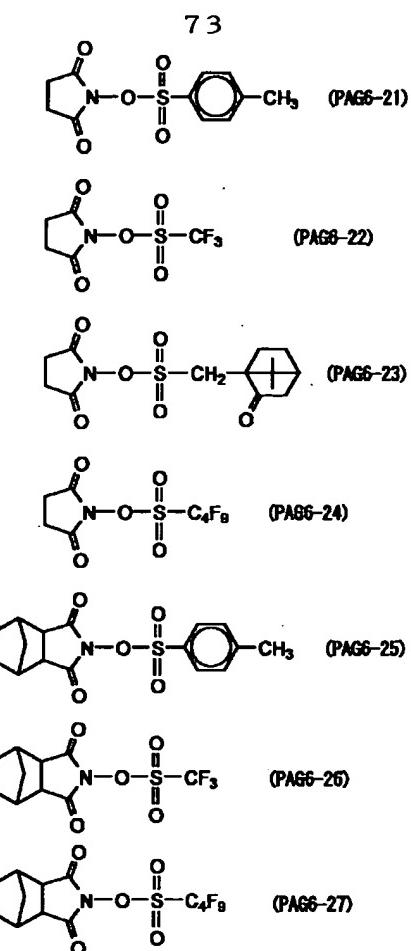
(PAG6-12)

【0124】

* * 【化49】



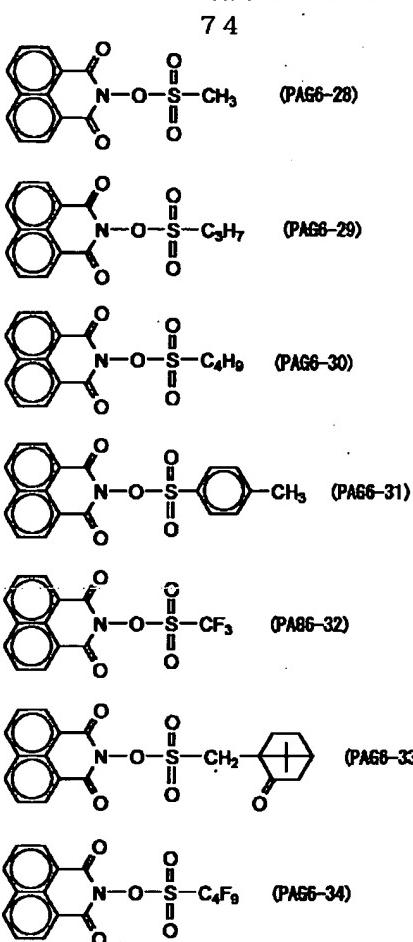
【0125】
【化50】



10

20

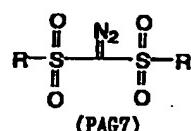
30



【0127】(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

30 【0128】

【化51】



【0129】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これら

40 に限定されるものではない。

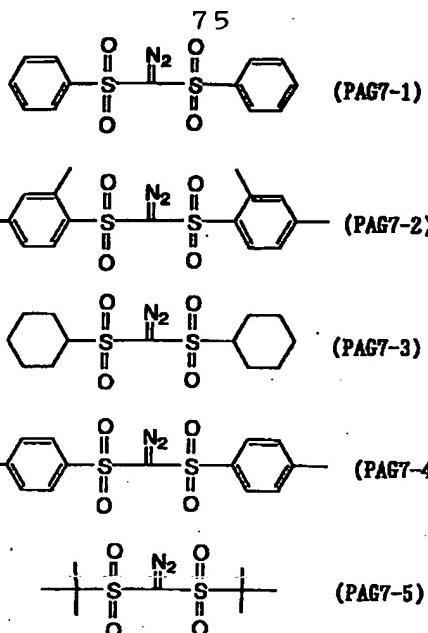
【0130】

【化53】

ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。R₅₁~R₈₇の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。

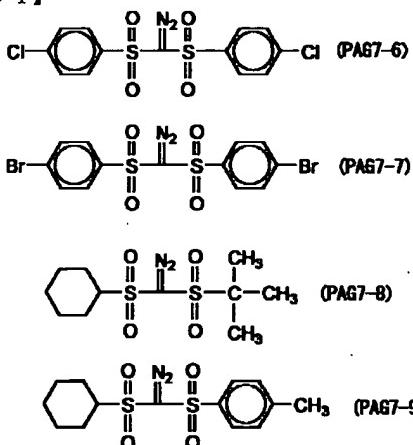
- 10 【0134】環状アルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。R₅₁~R₈₇のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。R₈₈のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。これらの置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。
- 20 【0135】また、R₅₁~R₆₅、R₆₆~R₇₇、R₇₈~R₈₇のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ビラン環、トリヒドロビラン環、チオフェン環、ピロール環等を挙げることができる。

- 【0136】一般式(I')~(III')において、X⁻は、R^FSO₃⁻で表されるアニオンである。ここでR^Fは、炭素数が2以上、好ましくは炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~8、より好ましくは炭素数2~5のフッ素置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基である。好ましいR^Fとしては、CF₃(CF₂)_yで表され、yが1~15の整数であるフッ素置換直鎖状アルキル基であり、より好ましくはyが1~9の整数、さらに好ましくはyが1~5の整数のフッ素置換直鎖状アルキル基である。これらのフッ素置換直鎖状アルキル基[CF₃(CF₂)_y]を用いることにより、感度、解像力のバランスに優れ、また露光から後加熱までの経時によっても性能変化が小さくなる。R^Fとしては、具体的には、CF₃CF₂-、CF₃(CF₂)₂-、CF₃(CF₂)₃-、CF₃(CF₂)₄-、CF₃(CF₂)₅-、CF₃(CF₂)₇-、CF₃(CF₂)₉-、CF₃(CF₂)₁₁-、CF₃(CF₂)₁₃-、CF₃(CF₂)₁₅-であり、好ましくはCF₃CF₂-、CF₃(CF₂)₂-、CF₃(CF₂)₃-、CF₃(CF₂)₄-、CF₃(CF₂)₅-、CF₃(CF₂)₇-、CF₃(CF₂)₉-であり、更に好ましくはCF₃CF₂-、CF₃(CF₂)₂-、CF₃(CF₂)₃-、CF₃(CF₂)₄-、CF₃(CF₂)₅-



【0131】

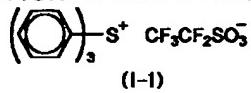
【化54】



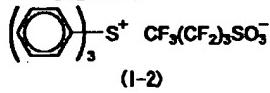
【0132】(B)光酸発生剤の添加量は、組成物中の固体分を基準として、通常0.001~20重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~1.5重量%、更に好ましくは0.1~1.0重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が20重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0133】本発明では、特に好ましい光酸発生剤として、上記一般式(I')~(III')で表される化合物の少なくとも1種が用いられる。これにより更に露光マージンが改善されたレジスト組成物が得られる。一般式(I')~(III')において、R₅₁~R₈₈の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-

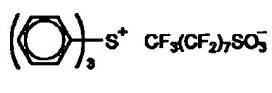
である。特に好ましくは $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{S}^-$ である。
【0137】特に好ましい光酸発生剤は、一般式
(I') で表され、かつ X^- が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$ である化合物である。
【0138】このようなアニオン部がフッ素置換されたアルキル基を有するスルホン酸アニオンで構成されている一般式 (I') ~ (III') で表される化合物を光酸発生剤として用い、かつ前記特定構造の樹脂成分 (A) と組み合わせることにより、本発明のポジ型レジスト組成*



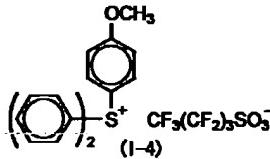
(I-1)



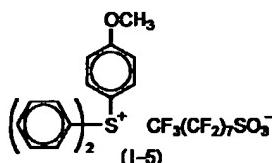
(I-2)



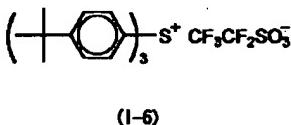
(I-3)



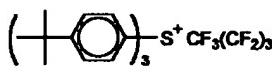
(I-4)



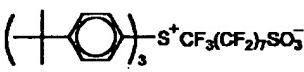
(I-5)



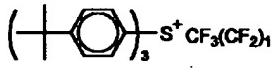
(I-6)



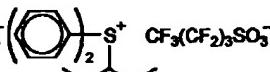
(I-7)



(I-8)



(I-9)



(I-10)

【0141】

※ ※ 【化56】

* 物は、遠紫外光、とくに ArF エキシマレーザー光（波長 193 nm）の露光に対する十分な感度及び解像力を有し、しかも露光マージンの改善効果が優れる。

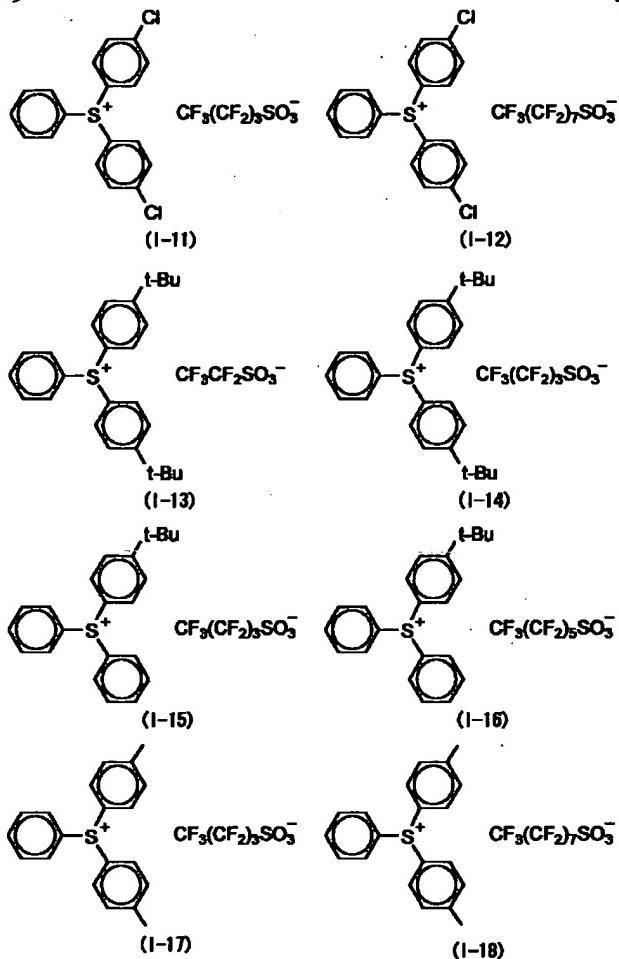
【0139】一般式 (I') ~ (III') で表される光酸発生剤の具体例として、下記の化合物 (I-1) ~ (I-32)、(II-1) ~ (II-11)、(III-1) ~ (III-22) を挙げることができる。

【0140】

【化55】

79

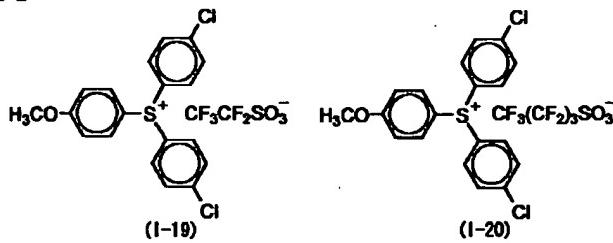
80



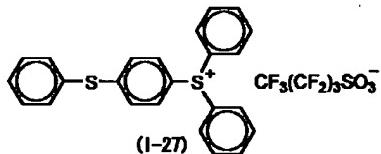
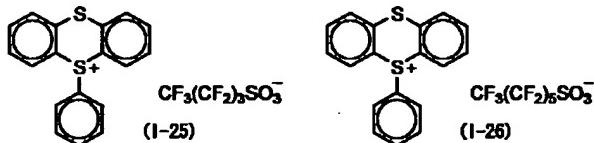
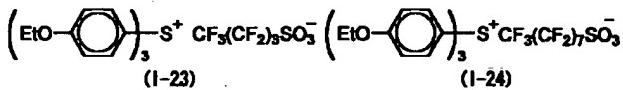
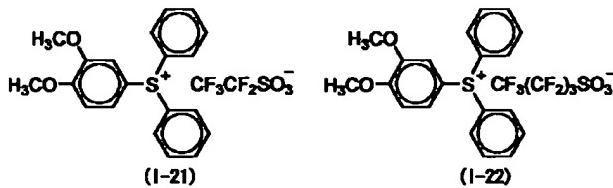
【0142】

* * 【化57】

81

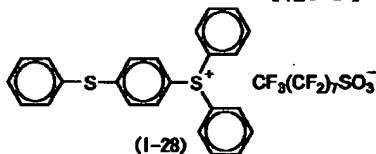


82

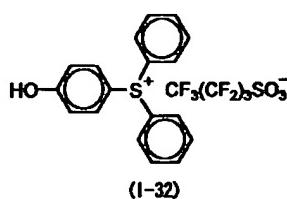
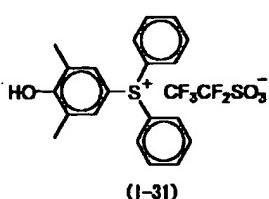


〔0143〕

* * 【化58】



(1-29)



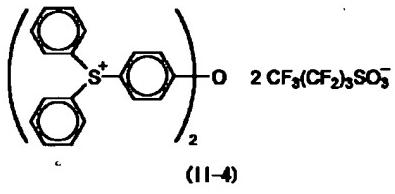
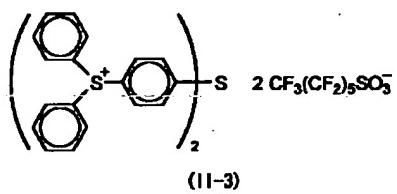
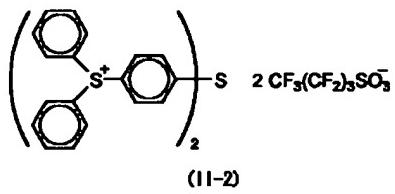
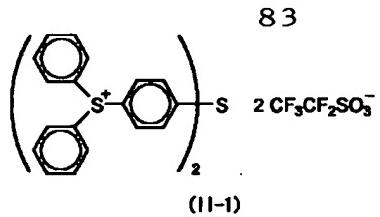
【0144】

【化59】

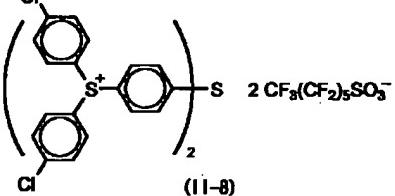
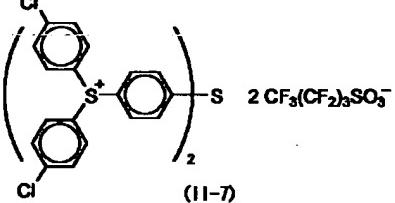
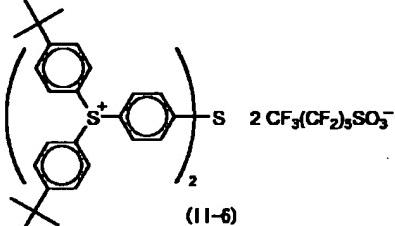
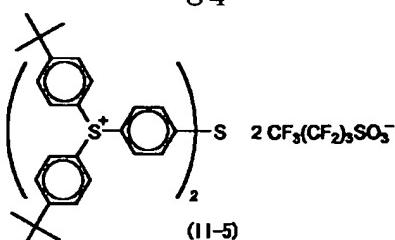
(43)

特開2002-116544

84



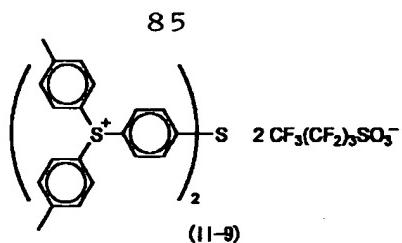
【0145】
【化60】



【0146】

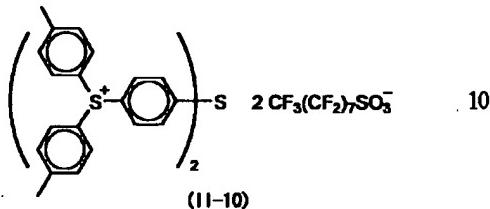
【化61】

86



* 【0147】

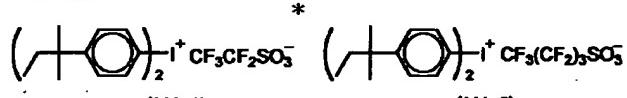
【化62】



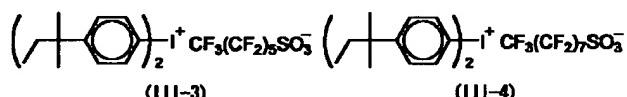
$$\text{HOH}_2\text{CH}_2\text{CO} \left(\begin{array}{c} \text{S}^+ \\ | \\ \text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^- \\ | \\ \text{z} \end{array} \right) 2 \text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_5^-$$

(II-10)

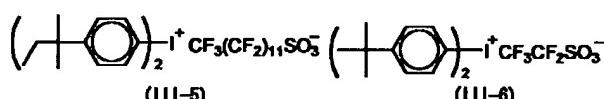
20



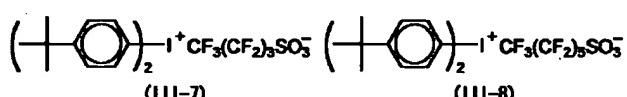
(11-1)



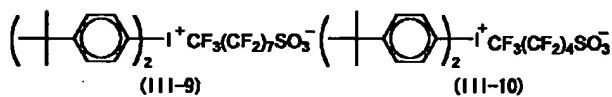
(111-3)



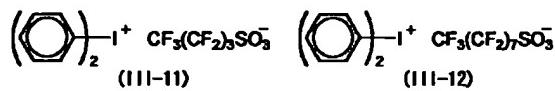
(11-5)



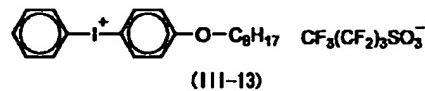
72



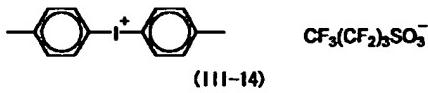
(III-9)



(11-11)

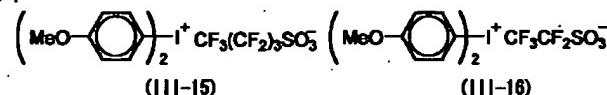


(111-13)

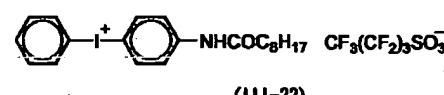
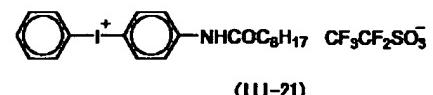
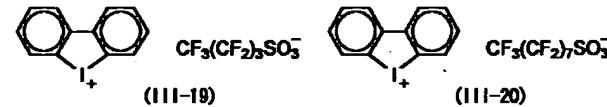
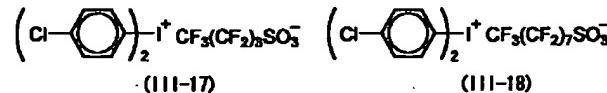


(III-14)

87



88



【0149】上記一般式(I')～(III')で表される光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.001～20重量%の範囲で用いられ、好みしくは0.01～15重量%、更に好みしくは0.1～10重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が20重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にペーク）マージンが狭くなり好みたくない。

【0150】上記一般式(I')～(III')で表される化合物と他の光酸発生剤を併用してもよい。この場合、併用される光酸発生剤の添加量は、上記一般式(I')～(III')で表される光酸発生剤に対して1000重量%以下であり、好ましくは700重量%以下であり、更に好ましくは500重量%以下である。

[0151] [3] (C) 有機塗基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい(C)有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。(C)有機塩基性化合物を加えることにより、経時での感度変動が改良される。このような有機塩基性化合物としては、下記に示される構造を有するものが挙げられる。

[0152]

〔化64〕

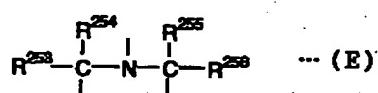


【0153】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR²⁵¹とR²⁵²は互いに結合し*。

*で環を形成してもよい。

20 [0154]

(化65)



【0155】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数1~6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノビリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルビリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーソール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のアリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のビペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。

げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0156】含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, -テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ビペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報〔0005〕に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0157】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ベンタメチル-4-ビペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-

ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ベンタメチル-4-ビペリジル)セバゲートが好ましい。

【0158】これらの有機塩基性化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いられる。有機塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0. 001~10重量%、好ましくは0. 01~5重量%である。0. 001重量%未満では上記有機塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10. 0重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0159】〔4〕(D) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、好ましくはフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有する。

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と硅素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポジ型フ

20 オトレジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、疎密依存性が改良される。

【0160】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

40 【0161】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0. 001重量%~2重量%、好ましくは0. 01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせて添加することもできる。上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチ

ンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0162】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、塗布溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、アープチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシプロピオン酸アルキル類、ビルピン酸メチル、ビルピン酸エチル等のビルピン酸アルキルエステル類、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等から選ばれる少なくとも1種の溶剤を用いて塗布される。

【0163】好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチルが挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは混合して用いられるが、現像欠陥数が低減される事からプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸アルキルエステル類それから1種以上の溶剤を選択して混合して用いることが特に好ましい。ここで、これらの混合比は、重量比で95/5~30/70が好ましい。本発明において、上記各成分を含むレジスト組成物の固形分を、上記混合溶剤に固形分濃度として3~25重量%溶解することが好ましく、より好ましくは5~22重量%であり、更に好ましくは7~20重量%である。

【0164】本発明のポジ型フォトレジスト組成物に

10

20

30

40

は、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0165】本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2μmが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0166】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン、SiON、タンクステンSi、ポリシリコン等の無機膜型及び吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との総合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエボキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフエノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シブレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0167】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーティング等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0168】現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキ

50

シド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ビヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0169】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0170】(1)樹脂(1)の合成

先に例示した樹脂(1)を構成しているノルボルネン、無水マレイン酸、式(IIa)の構造単位に相当するアクリレートモノマーをモル比で35/35/30で反応容器に仕込み、メチルエチルケトンに溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下70°Cで加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル*

表1

*開始剤V-601を1mol 1%加え反応を開始させた。16時間加熱した後、反応混合物を5倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を再度メチルエチルケトンに溶解させ5倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させ、沪過取り出した。この作業を再度繰り返し、乾燥、目的物である樹脂(1)を得た。得られた樹脂(1)のCPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で8600(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)の組成は、
10 ノルボルネン/無水マレイン酸/式(IIa)の構造単位に対応するアクリレートモノマーのモル比で31/45/24であった。以下同様の方法で樹脂(2)~(12)を合成した。樹脂の組成比、重量平均分子量(Mw)を表1に示す。

【0171】

【表1】

| 樹脂 | ノルボルネン類 | 一般式(III) の モノマー | 一般式(IIa)ま たは(IIb)の モノマー | 第4成分 | Mw |
|------|---------|-----------------------|-------------------------------|------|------|
| (2) | 31 | 42 | 27 | | 8200 |
| (3) | 28 | 43 | 29 | | 7800 |
| (4) | 30 | 40 | 24 | 6 | 9600 |
| (5) | 26 | 43 | 23 | 8 | 9400 |
| (6) | 24 | 37 | 24 | 15 | 9100 |
| (7) | 26 | 37 | 26 | 11 | 9500 |
| (8) | 27 | 37 | 23 | 13 | 8900 |
| (9) | 26 | 40 | 29 | 5 | 8300 |
| (10) | 32 | 39 | 13 | 16 | 9200 |
| (11) | 32 | 36 | 20 | 12 | 8700 |
| (12) | 29 | 37 | 18 | 16 | 8800 |

【0172】実施例1~18及び比較例

(ポジ型フォトレジスト組成物の調製と評価)上記合成例で合成した樹脂(下記表2に示す)をそれぞれ2g、表2に示す、光酸発生剤(表2に記載の量)、有機塩基性化合物5mg、界面活性剤5mgを配合し、それぞれ固形分10重量%の割合で表2に示す溶剤に溶解した後、0.1μmのミクロフィルターで沪過し、実施例1~18のポジ型レジスト組成物を調製した。また、比較例1として、表2に示した樹脂、光酸発生剤(PAG-R:4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート)、溶剤及び有機塩基性化合物を用いる以外は、上記実施例1と同様にポジ型レジスト組成物を調製した。

【0173】溶剤としては、

S1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
S2:プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート

※S4:酢酸ブチル

S5:2-ヘプタノン

S8:タープチロラクトン

S9:エチレンカーボネート

【0174】界面活性剤としては、

1:メガファックF176(大日本インキ化学工業(株)製)(フッ素系)
40 2:メガファックR08(大日本インキ化学工業(株)製)(フッ素及びシリコン系)

3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)
4:ポリオキシエチレンノルフェニルエーテル
5:トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)

【0175】有機塩基性化合物として、

1:DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]octane)
2:4-DMAP(4-ジメチルアミノピリジン)
3:TPI(2,4,5-トリフェニルイミダゾール)

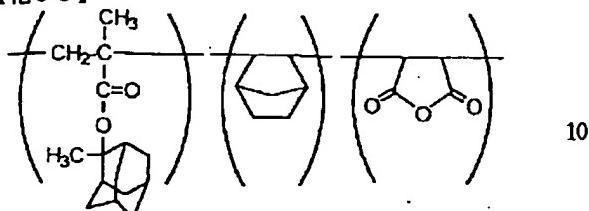
※50 3:TPI(2,4,5-トリフェニルイミダゾール)

4:2, 6-ジイソプロピルアニリン
を表す。

樹脂R: 特開平11-305444号の合成例8に従い
合成した下記の構造を有する樹脂

【0176】

【化66】



10

*【0177】
【表2】

表2

| 実施例 | (A) 樹脂成分 | (B) 光酸発生剤 | (C) 溶剂 | (E) 界面活性剤 | (D) 有機塩基化合物 |
|-----------|----------------------|-------------------|-----------|--------------|----------------|
| 1 樹脂(1) | PAG4-5=40mg | S1 | | 1 | 1 |
| 2 樹脂(2) | III-2=39mg | S1 | | 3 | 2 |
| 3 樹脂(3) | PAG4-38=45mg | S1 | | 4 | 3 |
| 4 樹脂(4) | I-4/PAG6-4=35/7mg | S1/S4=80/20 | | 1 | 4 |
| 5 樹脂(5) | I-6=37mg | S1/S5=70/30 | | 2 | 3 |
| 6 樹脂(6) | PAG4-7=40mg | S1/S8=90/10 | | 3 | 1 |
| 7 樹脂(7) | I-7/PAG6-14=32/9mg | S1/S4/S9=80/10/10 | | 5 | 2 |
| 8 樹脂(8) | II-2=42mg | S1/S9=80/20 | | 5 | 2 |
| 9 樹脂(9) | PAG4-47=39mg | S2 | | 4 | 3 |
| 10 樹脂(10) | I-2=36mg | S1 | | 5 | 2 |
| 11 樹脂(11) | I-15/PAG7-3=38/10mg | S1/S4=70/30 | | 2 | 1 |
| 12 樹脂(12) | I-27=45mg | S1 | | 1 | 2 |
| 13 樹脂(7) | II-9/PAG6-24=35/12mg | S1/S8=90/10 | | 2 | 4 |
| 14 樹脂(4) | I-16/PAG7-5=35/20mg | S1/S9=92/8 | | 2 | 2 |
| 15 樹脂(1) | PAG4-51=40mg | S1 | | - | 4 |
| 16 樹脂(8) | I-18=40mg | S1 | | 3 | 1 |
| 17 樹脂(12) | PAG6-27=60mg | S1 | | 2 | 2 |
| 18 樹脂(6) | PAG4-5=40mg | S1 | | - | - |
| 比較例 | | | | | |
| 1 樹脂(R) | PAG-R 40mg | S1 | | - | 4 |

【0178】(評価試験) HMDS(ヘキサメチルジシラザン)処理を施したSiON基板上に上記で調整したレジスト液を塗布、140°C、90秒ペークして0.20 μmの膜厚で塗設した。

【0179】こうして得られたウェハーをArFエキシマレーザーステッパー(INSI社製ArF露光機930※50)して得られたシリコンウェハーのレジストパターンを走

※0)に解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化せながら露光した。その後クリーンルーム内で130°C、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド現像液(2.38重量%)で60秒間現像し、蒸留水でリソス、乾燥してパターンを得た。このようにして得られたシリコンウェハーのレジストパターンを走

97

査型電子顕微鏡で観察し、レジストを下記のように評価した。これらの評価結果を表3に示す。

【0180】〔密着性〕：上記で得られたレジストパターンプロファイルを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、残存している最も細い線幅をもって評価した。即ち、残存線幅がより小さいものは密着性が高く、大きいものは密着性が低い。

〔露光マージン〕：0.14 μmの繰り返しパターンの線幅を再現する露光量を±5%変動させたときの得られる0.14 μmの繰り返しパターンの線幅の変動率(%)を露光マージンの指標とした。この値が小さいほど好ましい。

〔現像欠陥〕：6インチのBare Si基板上に各レジスト膜を0.3 μmに塗布し、真空吸着式ホットプレートで140°C、60秒間乾燥した。次に、0.35 μmコントラクトホールパターン(Hole Duty比=1:3)のテストマスクを介してArFエキシマレーザーステッパー(INS社製ArF露光機9300)により露光した後、露光後加熱を120°Cで90秒間行った。引き続き2.38%TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピンドル乾燥した。こうして得られたサンプルをケーラルエー・テンコール(株)製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

【0181】〔経時保存前後の感度変動〕：シリコンウエハー上に上記で調整したポジ型フォトレジスト組成物溶液を塗布、130°C、90秒ペークして0.20 μmの膜厚で塗設した。こうして得られたウェハーをArFエキシマレーザーステッパー(INS社製ArF露光機9300)に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で130°C、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド現像液(2.38重量%で60秒間現像し、蒸留水でリノス、乾燥してパターンを得た)を評価し、また上記組成物溶液を23°Cで1週間放置した後の感度(上記と同様の評価法)を評価し、下記式により感度変動率を評価した。

10

20

30

40

98

感度変動率(%) = |(保存前の感度) - (保存後の感度)| / (保存前の感度) × 100
結果を表3に示した。

【0182】

【表3】

表3

| 実施例 | 現像欠陥 | 密着性 (nm) | 露光 マージン (%) | 感度変動 率 (%) |
|----------|------|-------------|-------------------|------------------|
| 1 | 35 | 75 | 9 | <5 |
| 2 | 32 | 75 | 7 | <5 |
| 3 | 30 | 75 | 9 | <5 |
| 4 | 22 | 70 | 8 | <5 |
| 5 | 23 | 70 | 6 | <5 |
| 6 | 21 | 70 | 8 | <5 |
| 7 | 18 | 65 | 8 | <5 |
| 8 | 20 | 65 | 8 | <5 |
| 9 | 25 | 70 | 8 | <5 |
| 10 | 23 | 70 | 6 | <5 |
| 11 | 24 | 70 | 6 | <5 |
| 12 | 20 | 65 | 6 | <5 |
| 13 | 19 | 65 | 6 | <5 |
| 14 | 22 | 70 | 6 | <5 |
| 15 | 48 | 80 | 9 | <5 |
| 16 | 22 | 65 | 6 | <5 |
| 17 | 23 | 65 | 8 | <5 |
| 18 | 50 | 70 | 9 | 8 |
| 比較例 1 | 850 | 120 | 17 | 14 |

【0183】上記表3に示すように、本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、現像欠陥の抑制、密着性向上に加え、露光マージン、経時感度変動においても優れていることが判る。

【0184】

【発明の効果】本発明は、半導体デバイスの製造において、現像欠陥の抑制、密着性向上に加え、露光マージン、経時感度変動においても改善されたポジ型フォトレジスト組成物を提供することができる。

フロントページの書き

(51) Int.Cl. 7

G03F 7/004
H01L 21/027

識別記号

503

F I

G03F 7/004
H01L 21/30

テーマコード(参考)

503A
502R

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AA14 AB16 AC04
AC08 AD03 BE07 BE10 BG00
CB08 CB10 CB14 CB41 CB45
CC20 FA17
4J002 BK001 EB116 ER027 EU027
EU047 EU077 EU117 EU127
EU137 EU147 EU207 EU237
EV296 FD206 FD310 GP03
4J100 AK32R AL08Q AL08S AM43R
AM45R AM47R AR11P BA02P
BA03P BA03Q BA03R BA04P
BA08S BA11R BA11S BA15S
BA28S BA55R BA58S BB18R
BC04S BC08P BC08R BC09Q
BC09S BC53S CA04 CA05
CA06 FA17 JA38